2)2. R. Jeach

Tzvest. Akad. Marck S. S. S. R., No. 12 Otdel. Zhim. Nauk, 1960, No. 12

MBBECTWЯ AКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

POSTMASTER:
IF NOT D'LIVE ABLE NOTIFY
Chambel Asserts
OND STATE UNIT STATES 10, 0.
AND DOSE
REC'S FEB 1 1951 C.A.
REC'S FEB 1 1951 C.A.
PLEASE RE LIVE IN A CONTRACT TO
CHEMICAL ASSERTETS
ONO STATE UNIT, SOLUMBUS 10, 0.

ABSTRACTOR: PI

This journal doe, interest.

12

VERVEDP

All papers of c'LEASE CHECK APPROPRIATE BOX have been abstr

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР москва · 1960

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. А. АХРЕМ (ответственный секретарь), М. М. ДУБИНИН (главный редактор),

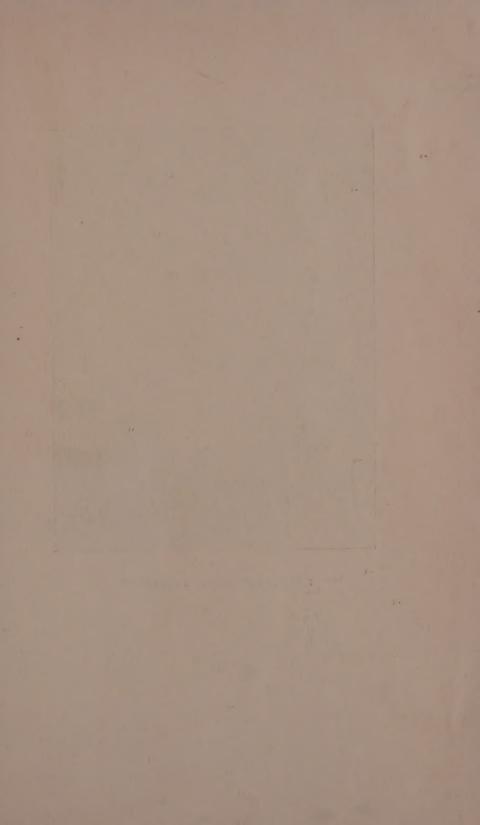
А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ (зам. главного редактора), В. Н. КОНДРАТЬЕВ,

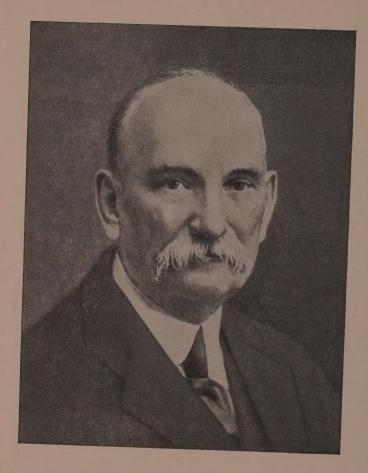
А. Н. НЕСМЕЯНОВ, К. Т. ПОРОШИН, И. И. ЧЕРНЯЕВ

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47 Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН ОССР Телефон В 7-00-13, доб. 15

Технический редактор С. Н. Кондрашова

T-16004 Подписано к печати 19.XII.1960 г. Формат бумаги 70×108¹/₁₆ Бум. л. 7¹/₆ Печ. л. 19,8+1 вкл. Уч-мэд. л. 23,5 Тираж 3325 экз. Заказ 3552





николай семенович курнаков

1960, № 12

НИКОЛАЙ СЕМЕНОВИЧ КУРНАКОВ

(к 100-летию со дня рождения)

24 ноября 1860 г. в г. Нолинске (б. Вятской губ.) родился Николай Семенович Курнаков — впоследствии один из выдающихся физико-химиков нашего времени. Научные интересы Николай Семеновича определились весьма рано. В возрасте 14 лет Николай Семенович дома устраивает химическую лабораторию и проводит ряд химических опытов по препаративной и аналитической химии, руководствуясь «Школой химии» Штенгардта и «Химической лабораторией» Штаммера. По окончании Нижегородской военной гимназии в 1877 г. Николай Семенович поступает на горно-заводское отделение в С.П.б. горный институт и успешно заканчивает в 1882 г. со званием горного инженера. Интерес к химическим дисциплинам, проявившийся у Николая Семеновича еще в детские годы, в период пребывания студентом Горного института усилился и в 1880 г. в Записках Минералогического общества он публикует две первые свои работы «О кристаллических формах квасцов» и «О кри-

сталлических формах соли Шлиппе» (Na₃SbS₄·9H₂O).

Талантливый студент был сразу замечен профессурой Горного института (Д. К. Сушин, К. И. Лисенко и акад. Н. И. Кашкаров) и после окончания института Николай Семенович был оставлен в химической лаборатории института. В том же году Н. С. Курнаков вместе с проф. Н. А. Иосса командируется на Алтайские медеплавильные заводы и главнейшие итоги этой совместной поездки в 1884 г. публикуются в Горном журнале в обширной статье «Выплавка меди, свинца и серебра на Алтайских заводах». В 1883 г. Н. С. Курнаков командируется Горным институтом в Германию для изучения соляного дела, металлургии и пробирного искусства. Время пребывания в заграничной командировке у Николая Семеновича было крайне уплотнено: занятия в лабораториях, слушание лекций в Фрейбергской Горной академии (проф. Винклер, Ледебур, Рихтер), изучение работы солеваренных заводов Пруссии, Лотарингии, Вюртенберга, Бадена, Баварии и Тироля. Обширный материал, собранный в период заграничной командировки, явился основой для написания большого труда «Испарительные системы соляных варниц», который был представлен в Совет Горного института в качестве диссертации для получения звания адъюнкта по кафедре металлургии, галургии и пробирного искусства.

Деятельность Николая Семеновича в качестве адъюнкта Горного института с 1885 по 1893 г. была связана, помимо занятий со студентами по техническому анализу и пробирному искусству, чтения лекций по галургии, технологии топлива, общей металлургии, с началом самостоятельной научной деятельности и серией научно-исследовательских работ с солями платины, кобальта, молибдена, соединениями тиомочевины, исследованием состава воздуха и гремучего газа каменноугольных копей Донецкого бассейна и т. п., наряду с изданием курса лекций

по соляному делу.

В 1893 г. Николай Семенович оформляет диссертацию для получения звания профессора Горного института на тему «О сложных металлических основаниях». В этой большой работе Николай Семенович всесторонне рассматривает вопрос о природе сложных металлических оснований с критическим разбором существовавших теорий их строения. Π ри экспериментальных исследованиях комплексных соединений платиновых металлов с тиомочевиной и тиоацетамидом широко используется ряд методов: кристаллических структур, растворимости, показателя преломления, отношения синтезированных соединений к различным реагентам и т. п. Многообразие примененных методов исследования в последующих работах Николая Семеновича позволило ему в дальнейшем провести широкие обобщения по установлению связи между свойствами химических диаграмм и формирующихся при химических реакциях фаз и созданию нового, самостоятельного направления — физикохимического анализа. Для термических исследований Николай Семенович в 1903 г. разрабатывает собственную конструкцию фоторегистриру-

ющего пирометра.

Диапазон работ и возможности их проведения заметно расширились с утверждением Николая Семеновича в звании профессора Горного института, с деятельностью в качестве профессора физической химии в Электротехническом институте (1899—1908 гг.) и особенно с избранием профессором общей химии в Петербургском Политехническом институте (с 1902 по 1930 гг.). При организации Петербургского Политехнического института Николай Семенович вместе с Менделеевым, Меншуткиным и Вальденом принимает самое деятельное участие в устройстве химических лабораторий и преподавании химии. К этому времени Николаем Семеновичем выпускается целая серия работ по исследованию соляных рассолов Куяльницкого и Хаджибейского лиманов, Генического и Перекопских соляных озер, об условиях превращения глауберовой соли в тенардит в соляных озерах и, наконец, об условиях выделения глауберовой соли в Карабугазе. Работа по Карабугазу явилась ярким примером научного решения вопроса о периодическом образовании глауберовой соли. В последующих экспедициях с 1909 г. (с участием Н. И. Подкопаева) впервые была установлена огромная ценность Карабугаза — величайшего в мире месторождения глауберовой соли и безграничного источника для промышленного получения сульфата. Более детальные сведения о Карабугазе были опубликованы в 1916 г. в сборнике по Карабугазу в материалах комиссии по изучению естественных производительных сил России и обоснованы изучением в 1917 г., совместно с С. Ф. Жемчужным, типичной для физико-химического анализа системы: сульфат магния — хлорид натрия — вода. Начатые Николаем Семеновичем исследования и полученные данные по Карабугазу не потеряли своего значения и в настоящее время и являются классическим примером тесной связи науки с производством.

Следует отметить, что в значительной степени организация новых и расширение существовавших химических лабораторий в трех институтах: Горном, Политехническом и Электротехническом обязана исключительно неутомимой деятельности Николая Семеновича, который считал, что основой для научно-исследовательских работ являются, в первую очередь, хорошо оснащенные химические лаборатории. В этом отношении особенный успех был достигнут в Петербургском Политехническом институте, в котором химические лаборатории кафедры общей химии по площади и оснащению долгое время были непревзойденными.

Кипучая деятельность, необычайный энтузиазм в разрешении сложных научных вопросов привлекли в то время большое количество лиц к совместной работе с Николаем Семеновичем Курнаковым. Его ученики: С. Ф. Жемчужный, Н. А. Пушин, Н. И. Подкопаев, Г. Ю. Жуковский, Н. С. Константинов, Г. Г. Уразов, Н. И. Степанов, А. Н. Кузнецов,

Н. Н. Ефремов, Н. Н. Бекетов, К. Ф. Белоглазов и др. вписали ряд славных страниц в область изучения металлических сплавов, соляных месторождений, комплексных соединений, химии платиновых металлов и в создание основ и теории физико-химического анализа. При широте вопросов и глубине их проработки многообразие деятельности Николая Семеновича достойно удивления, тем более, что с 1909 г. он назначается членом Горного Ученого комитета, членом Постоянной комиссии по исследованию гремучего газа, председателем Комиссии по исследованию взрывчатых свейств каменноугольной пыли Донецких рудников, постоянным сотрудником редакции Zeitschrift für anorganische Chemie, членом Coвета Société chimique, членом международной комиссии по номенклатуре неорганических соединений и т. п. При столь разносторонней работе Николай Семенович живо откликается и на вопросы чисто практического характера. Так, решение вопроса о случаях отравления людей при перевозке ферросилиция, в работе с Г. Г. Уразовым, вылилось в строго научное обоснование причин, обусловленных наличием определенных, вредных примесей в продажных сортах ферросилиция.

Необычайная талантливость, широта знаний и взглядов Николая Семеновича привлекли внимание Д. И. Менделеева, который неоднократно предлагал Николаю Семеновичу перейти к нему в качестве помощника в научных работах. Но интересы Николая Семеновича к тому времени настолько определились, настолько оформилось новое, самостоятельное направление, что он не счел возможным менять ни направление,

ни содержание своей деятельности.

7 декабря 1913 г. в Российской Академии Наук состоялось избрание Н С. Курнакова ординарным академиком по химии и в 1922 г. членом Геттингенской Академии в Германии. Избрание Николая Семеновича в академики позволило еще в большей степени расширить деятельность в организации комиссии по изучению природных богатств России (КЕПС), в лаборатории общей химии Академии Наук, создании института физико-химического анализа и Института по изучению платины и других благородных металлов, Эти институты с переездом Академии Наук СССР из Ленинграда в Москву в 1934 г. объединяются в один: Институт общей и неорганической химии, носящий в настоящее время имя Н. С. Курнакова.

Огромная эрудиция Николая Семеновича в различных областях знания особенно проявлялась при чтении лекций и организации научно-исследовательских работ на кафедрах с широким привлечением студентов для дипломных работ по химии. Его авторитет, как выдающегося ученого и педагога, был необычайно велик. В лабораторию Николая Семеновича для проведения дипломных работ студенты устремлялись в таком количестве, что пришлось составлять специальные списки очередных кандидатов на места. Сочетание научно-исследовательской и педагогической деятельности в высших учебных заведениях для всех научных работников Николай Семенович считал абсолютно необходимым, и все ближайшие ученики, которых он отбирал с необычайной тщательностью, одновременно вели большую научно-исследовательскую работу и обязательно какой-нибудь предмет в ВУЗе.

Особенно характерным явилось издание периодических сборников: Известия Института физико-химического анализа и Известия Института платины и других благородных металлов. Содержание этих сборников исключительно интересно, так как буквально в исторической последовательности рисует непрерывный рост и состояние знаний в этих областях и те успехи, которые были достигнуты в период организации и роста двух новых институтов. В эти сборники, наряду с основными исследованиями включались переводные статьи по методам изображения химических диаграмм, рефераты наиболее интересных работ,

обзорные статьи, краткие протоколы научных заседаний и т. д. Содержательность и тщательность подготовки сборников в значительной степени были обязаны работе прекрасных помощников Николая Семеновича — редакторов издания Б. Н. Меншуткина и Э. Х. Фрицмана.

К сожалению, выпуск этих ценных научных сборников в период 1955—1956 гг. прекратился и, таким образом, возможность более обстоятельного изложения работ, для их популяризации, в значительной степени уменьшилась. Содержание обоих сборников широко комментировалось в заграничной литературе и было наглядной демонстрацией роста и развития идей физико-химического анализа и теории

комплексных соединений металлов платиновой группы.

Развитию идей физико-химического анализа Николай Семенович придавал огромное значение и при постановке исследований исходил не только из важности изучаемого объекта или получаемых фаз, особое внимание при этом уделялось получаемым типам диаграмм, характеризующих условия образования химических соединений и подтверждениям соответствия между геометрическими элементами химических диаграмм и формирующимися при течении химических реакций определенными фазами системы. Задачей т. н. «общего отдела» Института физико-химического анализа, руководимого в то время лично Николаем Семеновичем и Н. И. Степановым, и являлась разработка теории физико-химического анализа, методики и изучение свойств химических диаграмм. Наибольшая роль в этих вопросах, разумеется, принадлежала творцу физико-химического анализа Н. С. Курнакову, опубликовавшему ряд работ: «Топология химической равновесной диаграммы», «Соединение и пространство», «Введение в физико-химический анализ», «Сингулярные элементы химических диаграмм» и т. п. Труду одного из ближайших учеников Николая Семеновича — члену-корреспонденту Н. И. Степанову принадлежит серия работ по метрике химической диаграммы. К этому же разделу относится серия работ В. Я. Аносова по методам изображения систем со многими переменными, по политермическим полиэдрам сложных систем (С. З. Макаров), общетеоретические выводы при исследовании сложных многокомпонентных систем, простых и взаимных в отсутствие растворителя (А. Г. Бергман), систематические работы по электропроводности как метода физико-химического анализа (М. А. Клочко) и др.

Основные принципы Николая Семеновича по триангуляции химических диаграмм позволили расшифровывать получаемые при исследованиях сложные структуры политермических химических диаграмм.

Во всех этих работах подчеркивалось, что под «термином физикохимический анализ, введенным в науку Николаем Семеновичем, ...разумеется новый обширный отдел общей химии, имеющий целью изучение соотношения между каким-либо измеримым свойством равновесных систем, образованных двумя или более независимыми слагающими веществами или компонентами и составом смеси. Для физико-химического анализа наиболее характерной особенностью нужно считать приложение геометрии к изучению соотношений между составом и свойствами равновесных систем. Новые методы физико-химического анавозможность решать вопросы о физико-химических отношениях и химической природе твердых, жидких и газообразных фаз, не прибегая к обычным ранее операциям их разделения и очищения» (Н. И. Степанов). Огромное преимущество приемов исследования фаз без их изоляции, столь необходимых во всех препаративных работах, быстро было осознано многими исследователями и получило необычайно широкое применение в различных областях химических дисциплин. Можно сказать без преувеличения, что почти ни одно исследование в области теоретической и прикладной химии не обходится без применения «диа- и граммы состав -- свойство».

Другим направлением, давно привлекавшим внимание Николая Семеновича, было изучение металлических равновесий, специально сконцентрированных в организованном им отделе металлических равновесий, руководимом Г. Г. Уразовым. Эти работы, начатые Николаем Семеновичем вместе со своими учениками С. Ф. Жемчужным, Н. А. Пушиным, Н. С. Константиновым, Н. И. Степановым, П. Я. Сальдау, Н. В. Агеевым, А. Т. Григорьевым, С. А. Погодиным, В. А. Немиловым и др., позволили выявить большое разнообразие представителей диаграмм двойных и тройных систем, многообразие и сложность превращений в твердом состоянии металлических сплавов, имеющих реальное, практическое применение. Широкое же применение ряда физико-химических методов: давления истечения, твердости отожженных и закаленных сплавов, микроструктуры, электропроводности и электросопротивления, рентгеноструктуры и т. д. отчетливо характеризовали возникающие твердые фазы: типа твердых растворов — непрерывных и ограниченной растворимости, определенных химических соединений и, наконец, соединений т. н. «бертоллидного типа». В настоящее время бертоллиды рассматриваются как химические соединения переменного состава, занимающие промежуточное положение между соединениями постоянного состава и твердыми растворами. Точно также эти фазы можно рассматривать как твердые растворы, в основе которых лежат соединения постоянного состава, но в состоянии диссоциации или, наконец, как твердые растворы неустойчивых химических соединений постоянного состава. Представители такого типа фаз были изучены на примере многих систем (Г. Г. Уразов, С. Ф. Жемчужный, Н. И. Степанов, С. А. Погодин, П. Я. Сальдау, В. А. Немилов, А. Т. Григорьев и др.) Рентгеноструктурный анализ, кристаллохимические исследования и электронная теория металлов (С. Т. Конобеевский, Г. В. Курдюмов, Н. В. Агеев, Я. С. Уманский и др.) позволили выявить природу и закономерности образования бертоллидов, их строение и свойства. Третье направление деятельности Николая Семеновича было связано с исключительно плодотворным систематическим изучением соляных равновесий, соляных озер, соляных месторождений. Помимо многочисленных работ по Карабугазу (С. Ф. Жемчужный, Н. И. Подкопаев), в организованном Н. С. отделе соляных равновесий (В. И. Николаевым и затем С. З. Макаровым) под руководством Н. С. Курнакова было выполнено весьма большое число работ, связанных с изучением сингулярных элементов химических диаграмм (В. И. Николаев, М. И. Равич, Л. Г. Берг, Б. А. Муромцев и др.), изотермических и политермических диаграмм. Среди них наибольший интерес представляют работы вместе с В. И. Николаевым по исследованию метастабильных равновесий с созданием т. н. «солнечного типа диаграмм», проблемы сульфатно-содовых равновесий соляных озер Кулундинской степи (С. З. Макаров), оз. Эльтон и озер дельты Волги (Б. Л. Ронкин, В. И. Николаев, В. Г. Кузнецов), Баталпашинские озера (М. А. Клочко), озера Урало-Эмбенского района (А. В. Николаев, В. И. Николаев, И. Н. Лепешков и др.). При исследовании Николаем Семеновичем, вместе с сотрудниками, соляных равновесий была выявлена обширная группа различных представителей твердых растворов. Среди них особенно интересными оказались т. н. микродисперсные твердые растворы на примере солей никеля, кобальта, марганца (В. С. Егоров, Н. К. Воскресенская, Н. П. Лужная). Изученные циклы многих озер позволили впервые подойти к построению многомерных физико-химических диаграмм по методу четырехмерных систем координат, ставших впоследствии совершенно обычными.

Николай Семенович весьма чутко откликался на все запросы практического характера, являясь пионером в принципиальных вопросах народного хозяйства. Так, еще в 1916—1917 г. г. вместе с К. Ф. Бе-

логлазовым в Горном институте по данным анализа образцов рассолов и солей Николай Семенович публикует работу «О нахождении калиевого минерала — хлористого калия или сильвина в России» и «Месторождение хлористого калия соликамской соленосной толщи» о месторождении, открытом геологом П. И. Преображенским в районе Соликамска. В 1922 г. Николай Семенович вновь возвращается к этому вопросу в работе «О калиевых солях и рассолах Соликамского края». Эти работы сыграли огромную роль в утверждении калиеносности Соликамского района. Процессы переработки сложного соляного комплекса требуют большого труда, изучения многокомпонентных систем в широком температурном интервале. Классические работы Д'Анса и Вант-Гоффа оказываются недостаточными и, по указанию Николая Семеновича, ряд его сотрудников приступает к изучению пятикомпонентных взаимных водных систем в интервале температур от 0 до 100°. В этом отношении заслуживают быть отмеченными начатые по указанию Николая Семеновича работы О. К. Янатьевой по т. н. «морской системе».

Николай Семенович весьма большое внимание уделял отделу комплексных соединений, в котором изучались комплексные соединения первоначально металлов платиновой группы. Исследования комплексных соединений металлов платиновой группы были начаты Л. А. Чугаевым и продолжены его учениками И. И. Черняевым, А. А. Гринбергом, В. В. Лебединским, Н. К. Пшеницыным и др. Направление исследований комплексных соединений Николаем Семеновичем тщательно оберегалось и в итоге работ большой группы, во главе с И. И. Черняевым и А. А. Гринбергом, были получены многочисленные представители комплексных соединений металлов платиновой группы, принесшие славу русской науке в этой области и позволившие в Советском Союзе организовать переработку платиновых руд, платиновых концентратов, аффинаж и получение чистейших, спектрально чистых металлов.

Разнообразная и плодотворная деятельность Николая Семеновича в 1940 г. была отмечена присвоением ему звания заслуженного деятеля

науки РСФСР, а в 1941 г. — лауреата Сталинской премии.

Значение метода исследования и основных принципов физико-химического анализа для решения практических вопросов и разработки технологических схем было настолько очевидно, что в период деятельности Николая Семеновича в качестве директора Государственного института прикладной химии, консультанта Всесоюзного алюмине-магниевого института, Всесоюзного института галургии и других, научно-исследовательская деятельность этих институтов проходила под знаком физико-химического анализа. В этих институтах, а также в ряде других, Николай Семенович, вместе с сотрудниками, читает лекции, руководит семинарскими занятиями, подготавливая новые кадры по физико-химическому анализу.

Реальный показ преимуществ применения методов физико-химического анализа особенно ярко проявлялся в многочисленных докладах Николая Семеновича и его учеников на Менделеевских съездах, конференциях по металлургии (1920—1924 гг.), по солям (1928 г.), по металлическим твердым растворам (1929 г.), специально по физико-химическому анализу (1938 г.) и других, организатором которых был Николай Семенович. На этих съездах и конференциях встречались научные работники всей страны и в ряде случаев из-за рубежа. Было отрадно отметить, как посеянные Николаем Семеновичем семена — иметоды физико-химического анализа приносили реальные плоды в виде отличных работ, выполненных новыми представителями физико-химического анализа по принципам Курнакова. Огромное влияние идей Николая Семеновича на развитие физико-химического анализа за рубежом, в характеристике определенных химических соеди

нений, фаз переменного состава, сингулярных элементов химических диаграмм, древ кристаллизации неоднократно отмечалось известным исследователем Г. Тамманом. Нет ни одного сколь-нибудь эначительного зарубежного справочника по неорганической химии и по физико-химическому анализу, чтобы имя Николая Семеновича не упоминалось много раз по работам, значение и качество которых сохранилось и поныне.

В настоящее время, время бурного развития науки в Советском Союзе, идеи Николая Семеновича по физико-химическому анализу являются общепризнанными, широко распространены и в системе Академии наук СССР успешно применяются в новых областях химии при решении проблемы химии перекисных соединений (С. 3. Макаров)

и химии гидридов (В. И. Михеева).

Огромный талант, многообразие научной деятельности, широта взглядов, уменье делать широкие обобщения и вводить представления в физико-химический анализ из других дисциплин, внимание к запросам и нуждам пародного хозяйства, строго научно-обоснованный подход к сложным проблемным вопросам — необычайно характерны для Николая Семеновича Курнакова. Его неутомимая и плодотворная деятельность может служить примером и его ближайшим ученикам и всем работающим в области физико-химического анализа по вопросам общей и неорганической химии.

С. З. Макаров



Анатолий Федорович КАПУСТИНСКИЙ (Некролог)

Советская химическая наука понесла тяжелую утрату. Безвременно на 54-м году жизни скончался выдающийся советский химик член-корреспондент АНСССР Анатолий Федорович Капустинский. С именем Анатолия Федоровича связан ряд широких обобщений в области неорганической и физической химии. В своих ярких и весьма оригинальных исследованиях Анатолий Федорович пришел к результатам, которые отличаются большой простотой и убедительностью. Творчеству Анатолия Федоровича было свойственно замечательное сочетание структурнохимического и термодинамического подходов. Это сочетание составляет характерную особенность того большого вклада, который внесен Анато-

лием Федоровичем в химическую науку.

А. Ф. Капустинский родился 29 декабря 1906 г. в г. Житомире. В 1914 г. поступил в Варшавскую І-ю гимназию. В 1922 г. окончил среднюю школу в Москве. С 1923 г. - студент химического отделения физико-математического факультета Московского государственного университета. В 1929 г. окончил химический факультет университета. Анатолий Федорович — ученик почетного академика И. А. Каблукова и академика Э. В. Брицке. После окончания университета Анатолий Федорович с 1929 по 1941 г. работал в Институте прикладной минералогии (ныне Всесоюзный институт минерального сырья) в Москве сначала в качестве лаборанта лаборатории Э. В. Брицке, затем в качестве аспиранта, инженера, старшего научного сотрудника, заведующего лабораторией, сектором, научного консультанта. В 1935 г. Анатолий Федорович был командирован в страны Западной Европы и США. Полгода он проработал в лаборатории Г. Н. Льюнса в Калифорнийском университете. В 1939 г. в возрасте 33-х лет Анатолий Федорович был избран членомкорреспондентом Академии Наук СССР по отделению химических наук. В 1941 г. перешел на работу в Академию наук СССР в Институт общей и неорганической химии.

Педагогическая деятельность Анатолия Федоровича началась в 1930 г. на кафедре физической химии Московского высшего технического училища. В последующие годы Анатолий Федорович — профессор и заведующий кафедрой физической химии Горьковского государственного университета (1933—37 гг.), Московского института стали (1937—41 гг.), Казанского государственного университета (1941—43 гг.). В 1943 г. избран профессором, заведующим кафедрой общей и неорганической химии Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева, где и работал до конца своей жизни. Анатолий Федорович был замечательным оратором и прекрасным лектором. Многочисленные студенты и все слышавшие Анатолия Федоровича навсегда сохранят в памяти его блестящие по содержанию и по форме лекции, доклады и выступления.

Творчеству Анатолия Федоровича была свойственна исключительная широта. Ему принадлежит большое число исследований по многим важнейшим проблемам химии. Следует назвать циклы его работ по термодинамике металлургических процессов, по кристаллохимии и в особенности по энергетике кристаллов, по теплотам образования неорганических соединений, теоретические работы по вопросам периодического закона, по геохимии, по сольватации ионов в растворах, по истории химии. Список работ Анатолия Федоровича включает 350 названий. Наибольшей известностью пользуются работы Анатолия Федоровича, связанные с проблемами кристаллохимин. Полученное им уравнение энергии решетки ионного кристалла (1933, 1943 и 1956 г.) вошло во все монографии и учебники по кристаллохимии. В 1934 г. он ввел весьма важное представление о «термохимических радиусах» ионов, приобретающее особенно большое значение при исследовании комплексных ионов. В 1949 г. А. Ф. Капустинским была предложена новая ионная константа — «кристаллохимическая электроотрицательность», характеризующая электронное сродство иона в кристалле. В 1956 г. А. Ф. Капустинским получено весьма простое уравнение, связывающее такие фундаментальные характеристики ионов в кристаллах, как радиус, заряд и общее число электронов.

Исследования Анатолия Федоровича освещают наиболее общие и принципиальные вопросы химии. Так ему удалось распространить один из наиболее общих законов химии — закон Авогадро — на электронное строение атомов и нонов. В цикле исследований по сольватации ионов в растворах Анатолий Федорович разрабатывает теорию количественных характеристик индивидуальных нонов в растворе, что позволяет ему дать единую систему энтропий и радиусов ионов в водных растворах, а также предложить электронный механизм гидратации ионов в

растворах.

Весьма многосторонней и плодотворной была издательская и научно-общественная деятельность Анатолия Федоровича. Почги в течение двадцати лет он являлся членом редакционной коллегии и заместителем главного редактора журнала «Известия Академии Наук СССР, Отделение химических наук». С 1946 г. состоял членом Главной редакции 2-го издания Большой советской энциклопедии, где возглавлял раздел химии. Анатолий Федорович редактировал монографии ряда советских ученых. Под его редакцией издавались переводы зарубежных монографий и учебников. С 1957 г. Анатолий Федорович являлся председателем Национального объединения советских историков химии. В 1960 г. он был избран почетным членом Польского химического общества. За выдающиеся заслуги в развитии химической науки Анатолий Федорович награжден орденом Трудового Красного Знамени и медалями. Светлую память о выдающемся советском ученом и замечательном человеке Анатолии Федоровиче Капустинском навсегда сохранят все знавшие его.

И З В Е С Т И Я А К А Д Е М ИИ Н А У К С С С Р отделение химических наук

1960, № 12

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ, М. С. СТАХАНОВА и В. А. ВАСИЛЕВ

ПЛОТНОСТИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ СМЕШАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ ПРИ 25°

Плотности и теплоёмкости системы LiCl—KCl—H₂O никем не определялись. Из других характеристик известны электропроводность [1], упругость пара [2, 3] и растворимость [4]. Между тем, изучение свойств смешанных растворов представляет существенный практический интерес, поскольку на практике, как правило, приходится иметь дело не с двойными, а с многокомпонентными системами. Исследование этих растворов имеет также и теоретическое значение, так как наши представления даже о простейших водно-солевых системах не являются достаточно полными. В соответствии с этим казалось интересным изучить аддитивность теплоемкостей и удельных объемов указанной системы в широком диапазоне концентраций и рассмотреть поведение электролитов при их совместном присутствии. Наряду с этим представлялось возможным установить взаимосвязь между изучаемыми свойствами, а также получить новые даннные по C_p индивидуальных растворов в области высоких концентраций. Система LiCl—KCl—H₂O была избрана потому, что ее компоненты химически не взаимодействуют, включают высоко гидратированный ион лития, а сама система является одной из простейчих для смесей хлоридов элементов первой группы периодической системы Менделеева.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые растворы приготовлялись по весу соли (марки «х. ч.», дважды перекристаллизованной и проверенной количественным спектральным анализом) и трижды перегнанной воды; их концентрация контролировалась пикнометрически. Смеси приготовлялись сливанием цвух бинарных растворов одинаковой молальной концентрации с со-

хранением соотношения солей 1:1.

В основу определения плотности был положен метод Уошберна и Смита [5], использованный ранее одним из авторов с сотрудниками [6—8]. Заполнение и опорожнение пикнометров производилось с применением вакуума [9]. Растворы заливались параллельно в два пикнометра (V=60 мл) и погружались в термостат (25±0,005°). По установлении теплового равновесия при помощи катетометра осуществлялся отсчет уровня жидкости в капилляре (с точностью ±0,01 мм). Взвешивание производилось с точностью до 0,0001 ₹. Веса приводились к пустоте с учетом необходимых поправок на изменение плотности воздуха [9]. Объем раствора определялся интерполированием калибровочных данных. Пикнометры калибровались по трижды перегнанной воде. Плотности растворов относились к плотности воды, принятой за единицу при 4°. Точность определения плотностей составляла 0,001%.

Полученные величины плотностей представлены в табл. 1, 2, 3. Здесь же помещены результаты вычисления удельных объёмов (V_4^{25}) , кажущихся и парциальных молальных объемов солей (Φ_V, V_2) , а также отно-

Таблица 1 Плотность, удельный объем, кажущийся и парциальный молальный объемы водных растворов хлорида лития при 25°

Молальная концентрация, т	Плотность $d_{4}^{25},$ $\epsilon/мл$	Удельный объем V ₄ , мл/г	Кажущийсй молальный объем Фу, мл/М	Парциальный молальный объем \overline{V}_2 , мл/ M	Относительный парц. мол. объем воды $(V_1 - V_1^0)$, мл/М
0,5004	1,00915	0,99093	18,03	18,56	-0,0049
1,0030	1,02064	0,97978	18,44	19,20	-0,0154
1,4965	1,03142	0,96954	18,79	19,67	-0,0238
2,0111	1,04221	0,95950	19,08	20,06	-0,0355
2,5022	1,05215	0,95043	19,31	20,40	-0,0491
3,0051	1,06199	9,94163	19,52	20,70	-0,0639
3,0742	1,07461	0,93057	19,76	21,04	-0,0849
4,0480	1,08146	0,92468	19,87	21,22	-0,0985
4,5117	1,08975	0,91764	20,00	21,42	-0,1153

Таблица 2

Плотность, удельный объем, кажущийся и парциальный молальный объемы водных растворов хлорида калия при 25°

Молальная концентра- ция <i>т</i>	Плотность $d_{\bf 4}^{25}$, e/mn	Удельный объем V ₄ 5, мл/г	Кажущийся молальный объем Фу, мл/М	Парциальный молальный объем \overline{V}_2 , мл/М	Огносительный парц. мол. объем воды $\overline{(V_1-V_1)}$, мл/М
0,4976	1,01985	0,98054	28,10	28,95	$\begin{array}{c} -0,0077 \\ -0,0208 \\ -0,0364 \\ -0,0549 \\ -0,0731 \\ -0,0946 \\ -0,1239 \\ -0,1384 \\ -0,1621 \end{array}$
0,9997	1,04153	0,96013	28,77	29,92	
1,4981	1,06199	0,94163	29,28	30,63	
2,0008	1,08173	0,92445	29,69	31,22	
2,4861	1,09994	0,90914	30,06	31,69	
3,0045	1,11862	0,89396	30,38	32,13	
3,6741	1,14461	0,87596	30,75	32,62	
3,9822	1,15178	0,86822	30,90	32,83	
4,5090	1,16864	0,85570	31,16	33,14	

Таблица 3

Плотность, удельный объем, кажуцийся и парциальный молальный объемы , смешанных водных растворов хлоридов лития и калия при 25°

Концен	Концентрация молальная			Удельный объем	Кажущийся	Парциальный	Огносительный парц. мол.	
m _{LiCI}	m _{KCI}	общая т	d ₄ ²⁵ , г/мл	V ₄ , MA/2	молальный объем Φ_V , мл/ M	молальный объем \widehat{V}_2 , мл/ M	объем воды $(V_1 - V_1)$ мл/М	
0,2502 0,5015 0,7482 1,0056 1,2511 1,5026 1,8371 2,0240 2,2559	0,2488 0,4999 0,7491 1,0004 1,2431 1,5022 1,8371 1,9911 2,2545	0,4990 1,0014 1,4973 2,0060 2,4942 3,0048 3,6742 4,0151 4,5104	1,01454 1,03120 1,04700 1,06228 1,07652 1,09101 1,10900 1,11769 1,13100	0,98567 0,96974 0,95511 0,94137 0,92892 0,91658 0,90171 0,89470 0,88417	22,99 23,53 23,92 24,32 24,59 24,86 25,18 25,24 25,36	23,68 24,47 25,05 25,53 25,91 26,29 26,70 26,89 27,15	$\begin{array}{c} -0,0063 \\ -0,0169 \\ -0,0308 \\ -0,0438 \\ -0,0591 \\ -0,0777 \\ -0,1009 \\ -0,1191 \\ -0,1448 \end{array}$	

сительных парциальных молальных объёмов воды $(\overline{V_1} + \overline{V_1}^\circ)$.* Величины Φ_V были найдены по формуле:

$$\Phi_V = \frac{(mM + 1000) / d - 1000 / d_0}{m}$$
 1)

где: m — молальная концентрация раствора; M — молекулярный вес

^{*} При проведении опытов и некоторых расчетов принимала участие А. С. Кулясова.

соли; d — плотность раствора при 25° ; $d_0=0.99707$ — плотность воды

при 25° [10].

Поскольку кажущийся молальный объем обнаруживает лучшую прямолинейность в функции от квадратного корня из молярной концентрации (c), а не от \sqrt{m} , то, как показал Гукер [11], для вычисления \overline{V}_2 удобнее всего пользоваться следующим уравнением:

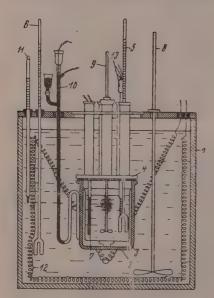
$$\bar{V}_{2} = \Phi_{V}^{0} + V\bar{c} \left[\frac{3000 - c \cdot \Phi_{V}^{0}}{2000 + c \cdot V\bar{c} \cdot \partial \Phi_{V} / \partial V\bar{c}} \right] \cdot \frac{\partial \Phi_{V}}{\partial V\bar{c}}$$
(2)

где Φ_0^0 — кажущийся парциальный объем соли при бесконечном разбавлении.

Расчет относительных парциальных молальных объемов воды $(\overline{V}_1 \! - \! \overline{V}_1^0)$ проводился по уравнению;

$$\overline{(V_1 - \overline{V}_1^0)} = \frac{(mM + 1000)/d - m\overline{V}_2 - 1000/d_0}{55,508}$$
(3)

Для смешанных растворов Φ_V , \overline{V}_2 и $(\overline{V}_1 - \overline{V}_1^0)$ рассчитывались также по уравнениям 1, 2, 3, но в этом случае m и M соответствуют общей молальной концентрации и среднему молекулярному весу солей *.



Фиг. 1. Схема калориметра для измерения теплоемкостей:

1— оболочка калориметра; 2, 3 — внешний (металлический, никелированный) и внутренний (на стекла Пайрекс, ёмкостью ~ 400 м.а) калориметрические стаканы; 4—металлическая никелированная крышка с грубами для ввода приборов внутрь калориметра; 5, 6 — калориметрические термометры с ценой деления 0,007; 7 — никромовая нагревательная спираль, заключенная в тонкостенную стеклянную ампулу с маслом; 8, 9 — мешалки из нермавеющей стали; 10 — ртутно-толуоловый терморегулятор; 11 — термометр с ценой деления 0,2°; 12 — нагреватель термометр спротивления для контроля ртутных термометрова

Теплоёмкость растворов определялась в адиабатическом калориметре, изображенном на фиг. 1. Мощность тока измерялась при помощи компенсационной установки, ранее описанной нами [12]. Электросхема термометра сопротивления в основных чертах подобна той, что применялась при изучении С растворов йодида цезия [13]. Адиабатический режим осуществлялся путем одновременного подвода тока в нагреватели термостата и калориметра. Для синхронизации включения тока и выверенного секундомера применялся многоточечный переключатель. Предварительными опытами было установлено, что тепловое равновесие на-

^{*} $M=M_{\mathrm{LiCl}}\cdot x_{\mathrm{LiCl}}+M_{\mathrm{KCl}}\cdot x_{\mathrm{KCl}}$, где x — мольная доля соли в смеси.

Таблица 4 **Удельные теплоемкости водных растворов х**лоридов лития и калия при 25°

Расти	sop LiCl	Раст	вор КСІ	Смешанный раствор				
молальная концентра- ция, <i>т</i>	удельная теплоемкость С _р , кал/г·град	молальная концентра- ция, т	удельная теплоемкость С _р , кал/г·град	^m LiCl	m _{KCl}	общая кон- центрация, т	удельная теплоемкость Ср, кал/г·град	
0,499 0,998 1,506 2,011 2,502 3,005 3,674 4,048 4,512	0,9718* 0,9487 0,9257 0,9068 0,8876 0,8686 0,8450 0,8344 0,8196	0,498 1,000 1,492 2,001 2,486 3,004 3,674 3,982 4,509	0,9520 0,9116 0,8771 0,8442 0,8176 0,7891 0,7590 0,7450 0,7224	0,250 0,499 0,753 1,006 1,251 1,502 1,837 2,024 2,256	0,249 0,500 0,746 1,000 1,243 1,502 1,837 1,991 2,254	0,499 0,999 1,499 2,006 2,494 3,004 3,674 4,015 4,510	0,9615 - 0,9302 0,9006 0,8750 0,8513 0,8283 0,8014 0,7890 0,7697	

^{*} Пересчитанные на 15° калорию; данные Гукера и Шминке [14].

ступает в момент, когда температура калориметра на $0.010-0.015^{\circ}$ выше температуры термостата. Практически можно допустить несколько большую разницу (0.025°) . В этом случае поправка на теплообмен настолько мала, что лежит за пределами точности эксперимента. Во избежание испарения к калориметрической жидкости каждый раз добавлялось 13.00~c тщательно очищенного масла; объем раствора поддерживался постоянным. Точность определения C_p в среднем составляла 0.05%. В табл. 4 приведены удельные теплоемкости (C) растворов. Кажущиеся и парциальные молальные теплоемкости рассчитывались по общеизвестным формулам [15].

Полученные термодинамические характеристики были рассмотрены с точки зрения аддитивности. Расчёты выполнялись по формуле Д'Анса

и Толлерта [16, 17].

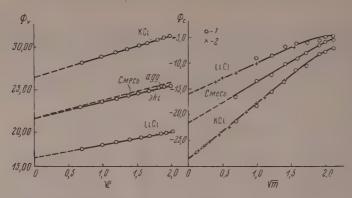
Все объемные характеристики показали отклонение от аддитивности; теплоемкостные свойства, хотя обнаружили некоторое отклонение в концентрированных растворах, но оно весьма незначительно и незакономерно.

На фиг. 2, 3, 4 показаны зависимости кажущихся и парциальных ве-

личин от концентрации.

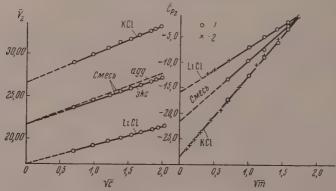
Таблица 5 Кажущиеся молальные объемы и теплоемкости LiCl и KCl в смешанных водных растворах при 25°

Общая мо- лальная концентра- ция т	Кажущийся молальный объем LiCl в смеси, ФV (LiCl)	Кажущийся молальный объем КСІ в смеси, ФУ (КСІ)	Кажущаяся молальная теплоемкость LiCl в смеси, Φ_C (LiCl)	Кажущаяся молальная теплоемкость КС1 в смеси, ФС (КС1)
0,4990	18,30	28,26	-10,0	-20,5
1,0014	18,86	29,03	-5,9	-15,2
1,4973	19,33	29,55	-5,2	-13,7
2,0060	19,87	30,21	-2,3	-10,1
2,4942	20,17	30,60	-1,2	-8,7
3,0048	20,44	30,93	11,0	-7,3
3,6742	20,80	31,39	+1,0	_5,1
4,0151	20,88	31,53	+1,6	-4,2
4,5104	20,92 :: :	31,57	+1,5	-4,0



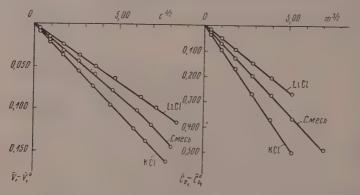
Фиг. 2. Зависимость Φ_V и Φ_C от квадратного корня из концентрации при 25°:

(1-наши данные; 2-данные Рендалла и Россини [21] для КС1 и Гукера и Шминке [14] для LiCl)



Фиг. 3. Зависимость \overline{V}_2 и \overline{C}_{p2} от квадратного корня из концентрации при 25°:

(1-наши данные; 2-данные Рендалла и Россини [21] для КСІ и Гукера и Шминке [14] для LiCl)



Фиг. 4. Зависимость $(V_1 - \overline{V^0}_1)$ и $(\overline{C}_{p_1} - \overline{C^0}_{p_1})$ от концентрации от концентрации

^{*} Величины \overline{C}_{p_2} и $\overline{(C}_{p_1}-\overline{C^0}_{p_1})$, относящиеся к высоким концентрациям, где не соблюдается правило Мэссона—Рэндалла—Россини, нами не приводятся ввиду ненадежности графического диференцирования.

Наряду с этим нами были выполнены расчеты (табл. 5) кажущихся молальных величин каждого электролита в смеси по уравнению, предложенному Виртом (18):

$$\Phi_1 = \frac{(mM + 1000)/d - (1000/d_0 + m_2\Phi_2)}{m_1},\tag{4}$$

где Φ_1 — кажущийся молальный объем 1-й соли в смешанном растворе, содержащем на 1000 г H_2O m_1 и m_2 молей растворенных веществ; Φ_2 — кажущийся объем 2-й соли в ее бинарном растворе с концентрацией m_2 ,

Однако в данном случае, как и в работах Вирта, не учитывается изменение кажущегося молального объема (Φ_2) одной соли в присутствии другой. Попытки устранить этот недостаток путем комбинирования уравнения (4) с рядом других успеха не имели. Несмотря на это, такие расчеты, по нашему мнению, представляют интерес, поскольку дают возможность хотя бы качественно оценить поведение электролитов при их совместном присутствии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Сравнение зависимостей теплоемкостных и объемных характеристик от концентрации показывает их относительную простоту и аналогичность. Это заставляет предполагать о наличии между ними внутренней связи, указанной еще Томсеном и другими [19, 20]. Для изученной нами системы зависимость « C_{ρ}^{25} — V_4^{25} » с небольшим приближением является прямолинейной. Ниже приведены эмпирические уравнения, позволяющие рассчитывать более трудно определяемые величины C_{ρ} по известным удельным объемам с точностью 0,1— $0,2\,\%$.

LiC1 –
$$H_2O: C_p^{25} = (2,0676 V_4^{25} - 1,0780) \pm 0,0006$$
 (5)

$$KC1 - H_2O : C_p^{25} = (1.849 V_4^{25} - 0.862) \pm 0.002$$
 (6)

LiCl - KCl - H₂O:
$$C_p^{25} = (1,8998 V_4^{25} - 0,9124) \pm 0,0011$$
 (7)

Коэффициенты в уравнениях найдены методом наименьших квадратов. Рассмотрение зависимостей кажущихся и парциальных величин от квадратного корня из концентрации показывает их подчиняемость правилу Мэссона—Рендалла—Россини, и только в концентрированных растворах величины Φ_C и \overline{C}_{P_2} не обнаруживают линейности. Для бинарных растворов кажущиеся молальные величины при бесконечном разбавлении (Φ^0_V , Φ^0_C), а также коэффициенты наклонов прямых хорошо совпадают с высокоточными литературными данными [14, 15, 21]. В случае смешанных растворов кажущиеся молальные объемы и теплоемкости могут быть выражены уравнениями:

$$\Phi_V = 21,72 + 1,870 \, \text{V} \, \overline{c} \tag{8}$$

$$\Phi_{C} = -21.5 + 7.78\sqrt{m} \tag{9}$$

. Это в свою очередь позволяет найти связь интегральных величин ($C_{
ho}^{25}$ и V_4^{25}) с концентрацией:

$$V_4^{25} = \frac{m(21,72+1,870\ V\bar{c}) + 1002,94}{mM + 1000} \tag{10}$$

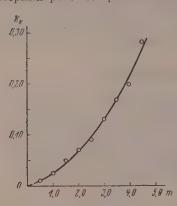
$$C_p^{25} = \frac{m(-21.5 + 7.78 \sqrt[4]{m}) + 997.9}{mM + 1000}$$
(11)

Из уравнений (8) и (9) следует, что угол наклона теплоемкостных величин гораздо больше, чем у объёмных. Такое резкое количественное отличие возможно связано с различным изменением не самих теплоем-

костей и объемов электролитов в растворе, а с большим влиянием их ионов на C воды, а не на ее объем [20]. Это находит также подтверждение при рассмотрении фиг. 4. Сопоставление экспериментальных удельных объемов ($V_{\pm 10.0}$) смеси с аддитивными ($V_{\pm 20.0}$) обнаруживает некоторую «депрессию», обозначаемую нами в дальнейшем в виде «коэффициента сжатия»:

$$K_V = \frac{V_{\text{адд.}} - V_{\text{эксп.}}}{V_{\text{адд}}} \cdot 100\%$$
 (12)

Зависимость $K_V = f(m)$ представлена на фиг. 5, откуда виден закономерный рост «депрессии» по мере увеличения m. Это возможно объяс-



Фиг. 5. Зависимость K_v от концентрации при 25°

няется тем, что при смешении происходит частичное перераспределение влияния ионов на воду. Так, ион Li+, обладающий меньшим радиусом $(r_{Li} = 0.78 \text{ Å},$ =1,33 Å) и имеющий более сильное электростатическое поле, в смеси распространяет свое влияние на часть воды, ранее находившейся в силовом поле иона К+. Это в свою очередь очевидно приводит к большему уплотнению диполей воды близ ионов, а следовательно к сжатию объема всего раствора. С другой стороны, превышение значений Φ_V , рассчитанных по уравнению Вирта (4), над таковыми в индивидуальных раствопри одинаковой pax ионной заставляет предполагать о собственном взаимодействии ионов, растущем с повышением концентрации электролита. За счет ототе взаимодействия возможно

возникает сила, несколько препятствующая депрессии, т. к. ослабляется силовое поле, создаваемое ионами, и уменьшается их влияние на воду.

Таким образом, поведение ионов в смешанных растворах так же, как и в простых, слагается из различных типов сложных взаимодействий. Рассчитать их порознь не представляется возможным. Поэтому целесообразна обратная постановка вопроса: исходя из опыта оценить, какая из причин преобладает. Данная работа показывает, что на изменение объемов в системе LiCl—KCl—H₂O решающее влияние, по-видимому, оказывает ионно-дипольное взаимодействие.

выводы

1. Впервые определены теплоемкости и плотности водносолевой системы $LiCl-KCl-H_2O$, а также теплоемкости бинарных концентрированных растворов при 25° .

2. Найдена линейная зависимость теплоемкости от объема для всех исследуемых растворов, что может быть использовано для практических

целей.

 Обнаружено отклонение удельных объемов от аддитивности; сделана попытка объяснить это явление ионно-дипольным взаимодействием.

4. В смешанных растворах происходит увеличение кажущихся величин по сравнению с бинарными, что может являться результатом межионного взаимодействия.

Химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева

Поступило 22.IX.1960

ЛИТЕРАТУРА

- 1. G. S. Kell, A. R. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3207 (1959). 2. B. B. Owen, T. F. Gookö J. Amer, Chem. Soc. 59, 2273, (1937). 3. R. A. Robinson, C. K. Lim, Trans. Faraday Soc. 49, 1144, (1953). 4. В Е. Плющев, Г. П. Кузнецова и С. Б. Стёпина, Ж. Неорган. химии, 4, 1449 (1959).
- 5. E. W. Washburn, E. R. Smith, J. Res. Nat. Bur. Standards, 11, 4, 453 (1933); 12, 3, 305 (1934).
- 6. А. Ф. Капустинский и Н. П. Капустинская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н.
- 1946, 581. 7. А.Ф. Капустинский и И.И. Липилина, Докл. АН СССР **62**, 485 (1948); Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 649.
- А. Ф. Капустинский и А. Н. Жданова, Ж. прикл. химии 24, 6, 583 (1951).
 А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева, Е. Н. Звягинцева, Я. М. Варшавский, Е. А. Израилевич и Н. М. Дыхно, Изотопный анализ воды, Изд. АН СССР, М., 1957 стр. 64—74, 157—166.
- 10. Т. Э. Справочник физических, химических и технологических величин, 1930, 5, стр. 157.11. F. T. Gucker, J. Phys Chem. 38, 307 (1934).
- 12. А.Ф. Капустинский и М.С. Стаханова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н.
- 1954, 587. 43. А.Ф. Капустинский, О.Я. Самойлов и И.И. Липилина, Ж. физ. химии 30, 896 (1956).
- 14. F. T. Cucker, J. K. H. Schminke, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1358 (1932). 15. Г. Харнед и Б. Оуэн, **Ф**изическая химия растворов электролитов, И. Л., М., 1952, гл. 8.
- 16. I. D'Ans, H. Tollert, Z. Elecktrochem. 43, 81 (1937)
- 10. I. D A ii s, H. 10 ii e i, Z. Elecktrochem. 43, 81 (1937).

 17. I. R. Partington, An Advanced Treatise on Physical Chemistry, 1951, 2, crp. 218—226

 18. H. E. Wirth, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2549 (1937); 62, 1128 (1940).

 19. I. Thomsen, Systematische Durchführung termochemischer Untersuchungen, Stuttgart, 1906, crp. 107—134.

 20. А. П. Руцков, Изв. сект. физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР 18, 139 (1949).

- 21. M. Randall, F. D. Rossini, J. Amer. Chem. Soc. 51, 323 (1929.

1960, № 12

С. З. МАКАРОВ, Т. И. АРНОЛЬД. Н. Н. СТАСЕВИЧ и Е. В. ШОРИНА

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 22. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ

При изучении системы $Cu(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$ в температурном интервале — $36 \cdot 20^\circ$ [1] было установлено наличие двух твердых фаз перекисного типа: $CuO_2 \cdot H_2O$ и $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$. Соединение $CuO_2 \cdot H_2O$ было известно ранее [2—7], соединение $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ было получено нами впервые. Ряд авторов [2, 4, 5] пытался получить безводную перекись меди дегидратацией $CuO_2 \cdot H_2O$, однако вследствие параллельно идущего распада не удалось получить CuO_2 достаточной чистоты. Найденное новое соединение $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ оказалось более благоприятным в этом отношении и позволило значительно приблизиться к получению безводной CuO_2 .

Максимально дегидратированные продукты $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O_3$, содержащие выше 10-11% активного кислорода и включающие в своем составе безводную CuO_2 , представляют кристаллические порошки черного цвета, стойкие при хранении и обладающие резко выраженными окислительными свойствами.

При взаимодействии этих порошков с растворами солей Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} происходит немедленное окисление и образование соединений с Fe^{3+} , Mn^{4+} и Cr^{6+} . Щавелевая кислота немедленно окисляется до CO_2 . При подкислении серной кислотой водных суспензий CuO_2 образуется H_2O_2 , титруемая $KMnO_4$. В этом отношении CuO_2 относится к категории

типичных перекисных соединений Си

В настоящей работе приводятся данные термических исследований, установленных при изучении тройной системы твердых фаз перекисного типа наряду с кривой нагревания исхолной гидроокиси Cu(OH)₂, данные дегидратации «остатков» и рентгенограмм Cu₂O₃ и CuO₂.

Термический анализ перекисных соединений меди

Все приводимые кривые нагревания твердых фаз были сняты на регистрирующем пирометре Курнакова с дифференциальной записью при

скорости нагрева ~6 г/мин.

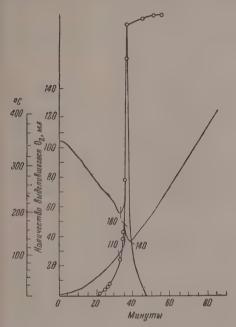
 ${
m CuO_2}$. На фиг. 1 приведены кривые нагревания ${
m CuO_2}$ параллельно с кривой выделения активного кислорода. На основной и дифференциальной кривой резко выявлен экзотермический эффект при 110° , связанный с распадом ${
m CuO_2}$ по уравнению $2{
m CuO_2} \rightarrow 2{
m CuO} + {
m O_2}$. Процесс выделения кислорода начинается значительно раньше, но при 110° сопровождается резким ускорением. Для ${
m CuO_2}$ характерно наличие экзотермического эффекта.

Сu(OH)₂. Если сопоставить кривую нагревания Cu(OH)₂ с кривой нагревания CuO₂, то также имеем сравнительно простой вид (фиг. 2) дифференциальной кривой — с эндотермическим эффектом при 100° и отчетливой площадкой на основной кривой нагревания при той же температуре. В этом случае идет чистый процесс превращения Cu(OH)₂ в CuO по реакции Cu(OH)₂ → CuO + H₂O, с соответственно отчетливым

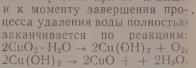
переходом голубого цвета в черный. По характеру дифференциальных

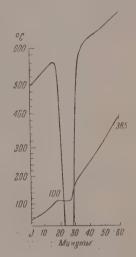
кривых CuO₂ и Cu(OH)₂— антиподы.

 $CuO_2 \cdot H_2O$. Состав неходного продукта по анализу: CuO 70,06%, акт. O_2 14,09% и H_2O 15,85%. Дифференциальная кривая нагревания (фиг. 3) по своему виду как бы объединяет кривые нагревания для CuO_2 с экзотермическим эффектом при 90° и для $Cu(OH)_2$ — с эндотермическим эффектом при 100°. Процесс распада соединения $CuO_2 \cdot H_2O$ с выделением активного кислорода идет с большой скоростью при 90° и выше

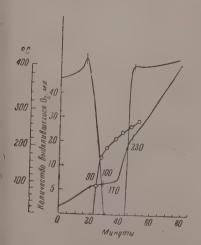


Фиг. 1. Кривые нагревания и выделения активного кислорода CuO_2

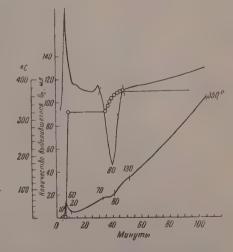




Фиг. 2. Кривая нагревания **Си(QH)**₂



Фиг. 3. Кривая пагревания и выделения активного кислорода $CuO \cdot H_2O$



Фиг. 4. Кривая нагревания и выделения актибного кислорода $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$

 $\mathbf{CuO}_2 \cdot \mathbf{H}_2 \mathbf{O}_2 \cdot \mathbf{H}_2 \mathbf{O}$. Состав данного продукта по анализу: \mathbf{CuO} 53,92%, акт. O_2 21,68% и H_2O 24,40%. Снятые кривые нагревания (фиг. 4) наиболее сложны. Кроме термических эффектов, свойственных соединению СпО2 · Н2О, возникает дополнительный, резко выраженный экзотермический эффект при 20°, связанный с малоустойчивой кристаллизационной перекисью водорода. Подобные термические эффекты вообще характерны для многих пергидратных соединений. Второй экзотермический эффект при 70° по величине незначителен, в силу того, что при реакции распада H₂O₂ терялся активный кислород также и из CuO₂. Процесс дегидратации и превращения исходного соединения в СиО начинается при 70° при параллельно идущем завершении выделения активного кислорода. Приведенная на фиг. 4 кривая выделения активного процессы превращения подтверждает идущие $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O \rightarrow CuO_2 \cdot H_2O \rightarrow CuO$.

Таким образом, из всех рассмотренных перекисных соединений меди наиболее термически устойчивым соединением является безводная перекись меди CuO_2 . Гидратная форма $CuO_2 \cdot H_2O$ значительно менее устойчива, и наименее устойчивым соединением является соединение $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$. Ценным свойством последнего является то обстоятельство, что при известных условиях дегидратации наличие активного кислорода в форме, связанной H_2O_2 , способствует получению CuO_2 более высокого качества и открывает возможность ее широкого синтеза и, возможно, применения как активного кислородсодержащего катализатора.

Опыты обезвоживания «остатков» $CuO_2 \cdot H_2O$ и $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$

Полученные при реакциях взаимодействия гидроокиси меди с перекисью водорода соединения $CuO_2 \cdot H_2O$ и $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ всегда содержат значительное количество водных растворов перекиси водорода. Отделение маточных растворов при высокой степени дисперсности твердых фаз весьма трудно. Поэтому высушивание таких «остатков» неизбежно приводит к разложению, поскольку соединения меди по отношению к перекиси водорода являются хорошими катализаторами. Но это одна из причип неудачных попыток получить перекись меди CuO_2 в безводном состоянии из $CuO_2 \cdot H_2O$. Поведение этого соединения при термическом распаде дает достаточное основание рассматривать его не как гидрат CuO_2 , а как соединение гидроперекисного типа Cu(OOH) (OH). Наличие впервые полученного соединения $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$, которое является пергидратом перекиси меди Cu(OOH) (OH) $\cdot H_2O_2$, позволяет рассчитывать на более благоприятную возможность получения CuO_2 , однако в особых мягких условиях сушки.

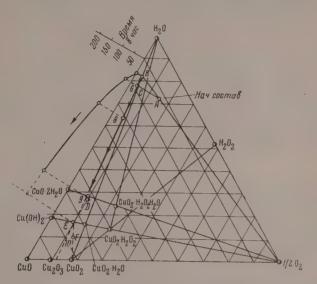
В целях выяснения направления изменения химического состава «влажных остатков» были взяты два образца, соответствующие твердым фазам $CuO_2 \cdot H_2O$ и $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$, и подвергнуты высушиванию в эксикаторе над фосфорным ангидридом при 0°. Состав этих остатков следующий:

СиО O_2 акт. \dot{H}_2 О Для «остатка» $CuO_2 \cdot H_2$ О — 10,45 $2 \sharp ,13$ 68,42 Для «остатка» $CuO_2 \cdot H_2 O_2 \cdot H_2 O$ — 12,28 16,16 73,51

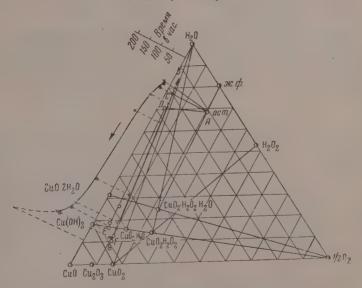
Последовательное изменение состава этих продуктов показано на диаграммах фиг. 5 и 6. На фиг. 5 начальный состав влажного продукта $\mathrm{CuO}_2 \cdot \mathrm{H}_2\mathrm{O}$ изображен фигуративной точкой A, а изменение состава при сушке —линиями ACDE... Направление AC показывает, что в начальной стадии (в течение 6 час.) процесс идет преимущественно с уменьшением содержания активного кислорода (распад перекиси водорода из раствора), а затем по направлению BD — процесс удаления воды с постепенно возрастающей потерей активного кислорода. Процесс идет медлению и через 120 час. достигнутый состав определяется положением фигуратиз-

ной точки D, не достигая таким образом точки E, которой соответствует наличие механической смеси $CuO_2 \cdot H_2O + Cu(OH)_2$.

Из фиг. 6 видно, что состав «влажного остатка» A действительно соответствует твердой фазе $\mathrm{CuO_2} \cdot \mathrm{H_2O_2} \cdot \mathrm{H_2O}$. В зависимости от условий



Фиг. 5. Диаграмма изменения состава «остатка» $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при дегидратации



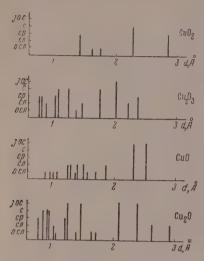
Фиг. 6. Диаграмма изменения состава «остатка» $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ при дегидратации

сушки (над $\rm H_2SO_4$ при $\rm 0^\circ, P_2O_5$ при $\rm 0^\circ$ и $\rm P_2O_5$ при $\rm 27^\circ$) через 24 часа полученные составы определяются положением фигуративных точек B, C и D, причем интенсивнее процесс протекает при $\rm 27^\circ$. Далее изменение составов подобно предыдушему, и через 6 суток, только в случае сушки при

27° над P₂O₅, полученный состав (фигуративная точка F) определяется

как механическая смесь $Cu(OH)_2 + CuO_2 \cdot H_2O + CuO_2$.

Применяя небольшие размеры навесок \sim 0,5 г, в этом случае были легко получены продукты, отличающиеся высокой устойчивостью состава: CuO 81,6%, O₂ акт. 11,90% и H₂O 6, 5% (CuO₂— содержит CuO



Фиг. 7. Сравнительная диаграмма зависимости величин межплоскостных расстояний и интенсивностей линий рентгенограмм для окислов меди

83,26% и O₂ акт. 16,74%), содержания в в в содержание свободную СиО₂. Поэтому для получения достаточно хорошей безводной перекиси меди СиО₂ необходимо применять быструю вакуумсушку и в качестве исходного материала СиО₂ ⋅ H₂O₂ ⋅ H₂O.

Качественный рентгенофазовый анализ кислородных соединений мели

Полученное при дегидратации $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ перекисное соединение меди, примерного состава CuO_2 , было сопоставлено с другими известными кислородными соединениями меди: Cu_2O , CuO и Cu_2O_3 по рентгенограммам Дебай - Шерера. Соединение Cu_2O_3 нами было получено анодным окислением металлической меди. Съемки были проведены на аппарате УРС-70 на медном излучении с никелевым фильтром А. А. Канищевой и А. Н. Зиминой.

На фиг. 7 приведены сравнитель-

ные диаграммы зависимости межплоскостных расстояний и интенсивностей линий для окислов меди. Линия рентгенограммы 2,84 Å для CuO_2 является характеристичной для CuO_2 и подтверждает ее наличие. В табл. 1 и 2 приведены полученные нами данные рентгенограмм Cu_2O_3 и CuO_2 .

Таблица 1 Данные рентгенограмм Cu_2O_3

Степень интенсивности	21	t	80	đ, Å	Степень интенсивности	21	ı	60	d. Å
Средняя Слабая Оч. сильная Сильная Слабая Очень слабая	37,8 40,2 44,8 52,0 63,0 67,8	26,0	18°42′ 20° 22°10′ 25°46′ 31°12′ 33°32′	2,40 2,25 2,04 1,77 1,48 1,40	Сильная Сильная Средняя Слабая Средняя Средняя	75,8 91,6 97,0 119,0 138,6 147,0	48,5 53,5 69,3	37 '33' 45 '18' 48 ' 58 '54' 68 48' 72°43'	1,26 1,08 1,035 0,898 0,826 0,806

Таблица 2

Данные рентгенограмм СиО2

Степень интенсив ности	21	ı	60	d, Å	Степень интексивности 21 1 Слабая 57,4 28,7 28° Средняя 66,6 33,3 32°		0 °	d, Å	
Средняя Сильная Слабая	32,9 39,8 52,6	16,0 19,9 26,3	15°42′ 19°42′ 26°02′	2,84 2,28 1,75	Слабая Средняя	,	g 8	28°24′ 32°58′	1,62

ОБСУЖЛЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования твердых фаз перекисного типа, выявленные при изучении системы $Cu(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$ термическим анализом и дегидратацией над фосфорным ангидридом, показали, что процесс сопровождается распадом этих соединений и ипициатором разложения является Н₂О₂, в жидкой фазе абсорбированная остатками. Данные исследования твердых фаз $CuO_2 \cdot H_2O$ и $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ дают достаточно оснований для рассмотрения этих соединений, имеющих гидроперекисную природу и строение Сп(ООН) (ОН) и Сп(ООП) (ОН) • Н2О2.

В этом случае становятся понятными трудности получения безводной СпО2 из Сп(ООН) (ОН), теоретически содержащей 16,7% акт. О2. Осторожной сушкой при пониженных температурах удалось получить пролукт с 11,9% активного кислорода, содержащий в своем составе СпО2 и подтверждаемым наличием самостоятельной дифференциальной кривой

нагревания и самостоятельной рентгенограммой.

выводы

1. Выявленные при изучении тройной системы твердые фазы Cu(OH)₂, $CuO_2 \cdot H_2O$, $CuO_2 \cdot H_2O \cdot H_2O_2$ вместе с синтезпрованной CuO_2 были подвергнуты термическому анализу паряду со снятием кривых выделения активного кислорода.

2. Установлена последовательность процесса термического разложе-

ния всех приведенных соединений.

3. Безводная CuO₂ отличается наибольшей устойчивостью и разлага-

ется с образованием CuO и O₂ при температурах 110—120°.

4. Полученная при дегидратации CuO₂· II₂O₂· H₂() CuO₂ подтверждена данными термического анализа и рентгенограммами по Дебай-Ше-

5. Соединения CuO₂ · H₂O и CuO₂ · H₂O₂ · H₂O следует рассматривать соединения гидроперекисного типа: Cu(OOH)(OH) $Cu(OOH)(OH) \cdot H_2O_2$.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР

1. С. З. Макаров и Т. И. Арнольд, Изв АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 1913. 2. L. I. Thenard, Ann. Chim. Phys. **9,** 51 (1818). 3. Д. И. Менделеев, Основы химии, **11**, 715 (1895). 4. G. Krūss, Ber. **17**, 2594 (1884).

5. L. Moser, Z. anorgan. Chem. 54, 127 (1907). 6. C. Weltzien, J. prakt. Chem. 140, 207 (1866). 7. L. Swintkovsky, Liebigs Ann. Chem. 141, 205 (1867).

1960, № 12

А. А. БАЛАНДИН, А. А. ТОЛСТОПЯТОВА и И. Р. КОНЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА И ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ДВУОКИСИ ТИТАНА (АНАТАЗЕ) ПРИ ПОМОЩИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ТЕРМОПАРЫ

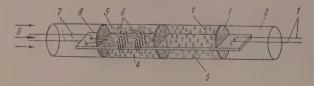
Исследование таких вопросов, как изменение активности катализатора в ходе опыта, его регенерация, активность различных катализаторов в одной и той же реакции, процесс углеотложения на катализаторе, наконец изучение равновесия и кинетики реакции, значительно облегчается, если пользоваться дифференциальной термопарой [1—3]. Как известно, дифференциальная термопара позволяет измерять тепловые эффекты процессов, протекающих на катализаторе, а следовательно позволяет изучить все факторы, влияющие на скорость этих процессов. При этом под «тепловым эффектом реакции» понимается тепло, выделяющееся в данном процессе, как мера скорости каталитической реакции в конкретных условиях. Большим достоинством метода является возможность фиксировать быстрые изменения активности и селективности, происходящие в первые 10—20 мин. после начала опыта (до установления стационарного режима работы).

В нашей работе дифференциальная термопара (хромель-копелевая) была применена для изучения реакций дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта и дегидрогенизации и необратимого катализа углеводородов — циклогексана, циклогексена и 1,4-циклогексадиена —

на одной из модификаций двуокиси титана (анатазе).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифференциальная термопара имела 20 спаев — по 10 спаев с каждой стороны слюдяной пластинки, на которой она крепилась, причем все 20 спаев располагались на одной половине пластинки; общая длина плас-



Фиг. 1. Расположение катализатора в трубке с дифференциальной термопарой:

I — выводы дифференциальной термопары; 2 — каталитическая трубка; 3 — стеклянная вата; 4 — кусочки кварца; 5 — катализатор, 6 — спаи дифференциальной термопары; 7 — выводы обычной термопары; 8 — пластинка из слюды, на которой крепятся спаи дифференциальной термопары; 9 — направление потока вещества

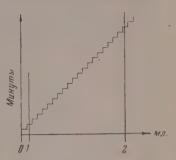
тинки 50 мм, ширина — соответствовала внутреннему диаметру квариевой трубки, толщина 1 мм. Катализатор располагался в трубке с дифференциальной термопарой так, как это показано на фиг. 1. При этом пластинка помещалась в реакторе таким образом, чтобы подаваемое

вещество поступало на ту ее половину, на которой находились спаи. При обратном расположении пластинки показания дифференциальной термопары могут искажаться. Обычная термопара (хромель-копелевая) крепилась на той же пластинке. Концы обеих термопар выводились из каталитической трубки через отверстия на ее концах; места вывода проволок заливались жидким стеклом. Непрерывная запись ЭДС термопары осуществлялась при помощи потенциометра ЭПП-09, в котором стрел-

ка-указатель находилась в центре шкалы, что давало возможность фиксировать эндо- и экзотермические тепловые

эффекты.

Кинетические опыты проводились в реакторе проточного типа [4, 5]. Энергия активации рассчитывалась из температурной зависимости m-объема одного из газообразных продуктов реакции, образующихся в единицу времени (мл/мин) поскольку глубина превращения не превышала 30%. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0.5^{\circ}$. Автоматическая подача вещества осуществлялась из стеклянного шприца при помощи универсального импульсного редуктора [6]. Скорость выделения и количество газообразных продуктов реакции измерялись и записывались на автоматическом газометре типа ГСП-10. Пример записи приве-



Фиг. 2. Кривая записи скорости выделения газа на газометре ГСП-10:

0 — момент пуска вещества в каталитическую трубку; I — начало отсчета выделяющегося при реакции газа; 2 — конец отсчета. Интервал 1—2 соответствует 20 мин.

ден на фиг. 2, из которой видно постоянство скорости выделения газа на протяжении всего опыта. Объем газообразных продуктов приводился к НТД. Анализ газа производился на автоматическом барботажном газоанализаторе [7]. Количество углистых отложений (кокса) на катализаторе определялось путем их выжигания. Сначала из реактора и с поверхности катализатора удалялись исходное вещество и продукты его превращения пропусканием азота, не содержащего кислорода. Затем через катализатор с постоянной скоростью пропускался воздух при тем пературе, превышавшей опытную на 40—50°. Образующаяся вода поглощалась силикагелем, а СО₂— аскаритом, помещенным в U-образную трубку; по ее привесу судили о степени выжигания.

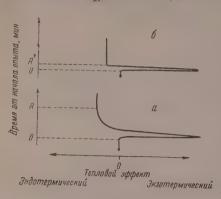
Катализатор готовился гидролизом четыреххлористого титана дистиллированной водой при комнатной температуре, отмывкой полученной гидроокиси от ионов Cl' (дистиллированной водой при 50° в течение 50 час.), высушиванием ее при 110° (6 час.) и дегидратацией гидроокиси в течение 24 час. при постепенном повышении температуры до 580°. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что был получен

анатаз.

Константы исходных веществ: изопропиловый спирт, т. кип $82,2^{\circ}$ (747 мм); $d_4^{20}0,7856$; $n_D^{20}1,3777$; циклогексан, т. кип. $80,0^{\circ}$ (751 мм); $d_4^{20}0,7782$; $n_D^{20}1,4266$; циклогексен, т. кип. $82,5^{\circ}$ (756 мм); $d_4^{20}0,8093$; $n_D^{20}1,4455$; 1,4-циклогексадиен, т. кип. $86,5-88^{\circ}$ (751,5 мм); $d_4^{20}0,8480$; $n_D^{20}1,4728$.

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта. При изучении при помо ци дифференциальной термопары превращения изопропилового спирта на ${\rm TiO_2}$ было обнаружено резкое изменение величины теплового эффекта процесса в течение первых 15-20 мин. после начала опыта (таб і. 1, фиг. 3, a). Оказалось (фиг. 3, a), что после обычного кратковременного экзотермического теплового эффекта, обусловленного начальной адсорбцией исходного вещества, наблюдается постепенное, в течение

15—20 мин., возрастание (по абс. величине) эндотермического теплового эффекта самого каталитического процесса. При этом на протяжении всего опыта общая скорость превращения спирта остается неизменной (фиг. 2). Такое изменение теплозого эффекта процесса при постоянной суммарной



Фиг. 3. Сравиение записи дифференциэльного теплового эффекта реакции изопропилового спирта на катализаторах TiO_2 и Cr_2O_3 :

a — дифференциальный тепловой эффект реакции на двуокиси титана. Отрезок OA соответствует 20 мин.; δ — дифференциальный тепловой эффект реакции на окиси хрома. Отрезок OA соответствует 1—2 мин.

активности катализатора указывает на то, что скорость одной из реакций спирта уменьшается, а другой — в равной степени возрастает. Проведенный по ходу опыта анализ проб газообразных продуктов реакции (табл. 1), что в первые 7-8 мин. спирт практически только дегидрируется, затем протекают совместно обе реакции, причем величина отношения скорости дегидрогенизации к скорости дегидратации постепенно уменьшается, а спустя 15-20 мин. после начала опыта происходит только дегидратация. Нерегенерированный зауглероженный катализатор, обработанный током азота, очищенного от кислорода, проводит с самого начала только дегидратацию спирта, при этом тепловой эффект процесса не меняется в течение всего опыта.

Из сопоставления показаний дифференциальной термопары, результатов анализа продуктов реакции по ходу опыта и степени зауглероживания поверхности следует, что между изменением соотношения скоростей дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта и заугле-

роживаниям TiO₂ имеется симбатная зависимость. Хотя процесс углеотложения на катализаторах в ходе реакции явление давно известное [8—12], однако в литературе отсутствуют факты, аналогичные описанному выше. По всей вероятности, изменение избирательности при постоянной общей активности TiO₂ связано с зауглероживанием поверхности, изменяющим природу активных центров, при этом число центров и их активность, по-видимому, заметно не меняются.

В то же время нам удалось показать (фиг. 3, б), что зауглероживание поверхности Cr_2O_3 не влияет на активность и избирательность Cr_2O_3 в реакциях дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта: соотношение скоростей этих реакций на протяжении всего опыта (1—2 часа)

Таблица 1

Изменение состава газа и величины теплового эффекта в течение опыта при превращении изопропилового спирта на TiO_2

Время		Состав газа			
от начала опыта в минутах	ΔH^*	C ₃ H ₆	Н		
8—10 15 20	5—11 12—15 15—16	43,8 61,7 72,5	54,5 38,2 26,8		

 $^{'}*\Delta H$ — тепловой эффект реакции в относительных делениях шкалы потенциометра.

остается неизмененным, не меняется и величина теплового эффекта процесса.

Как следует из табл. 2-4, углеотложение на ${\rm TiO_2}$ влияет на избирательность катализатора, изменяя величины энергии активации и предэкспоненциального множителя K_0 дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта. Так, энергия активации дегидрогенизации на незауглероженной ${\rm TiO_2}$ на $2.9~\kappa\kappa an/M$ больше, чем на частично заугле-

роженной; вместе с тем углеотложение ведет к полному подавлению этой реакции. По-видимому, углеотложение несколько изменяет и эпергию соседних еще незауглероженных центров, проводящих дегидроге-

низацию. Интересно отметить, что на незауглероженной ${\rm TiO_2}$ величина K_0 дегидрогенизации, пропорциональная числу активных центров дегидрогенизации, больше, чем на частично зауглероженной.

При помощи дифференциальной термопары нам быстро удалось найти условия регенерации ТіО2: после каждого опыта со спиртом углистая пленка удалялась пропусканием воздуха в течение 20-30 мин. при температуре, превышавшей опытную на 40—50°. О конце регенерации судили по показанию потенциометра ЭПП-0,9: полному удалению кокса соответствовало нулевое положение стрелки-указателя. Было показано, что выжигание углистых отложений происходит постепенно: при температуре опыта удаляется, по-видимому, лишь поверхностная пленка кокса, а при повышении температуры на 40-50° выжигается оставТаблица 2

Дегидрогенизация изопропилового спирта на незауглероженной TiO₂ (объем катализатора 6,4 мл, вес 4,4 г, длина слоя 20 мм, скорость подачи 0,294 мл/мин)

 $\epsilon_{\rm H_2} = 11900 \; \kappa a n/M; \; K_{\rm Occent} = 1,9 \cdot 10^5$

Темпе- ратура °С	т _{Н₂} жл/мин·1 мл кат-ра	1g K ₀	ε Ig K ₀ 10 ⁻³
266 282 294 310	2,94 2,566 4,35 3,97 5,2 4,95 6,87 6,22	5,31 5,23 5,33 5,29 5,30 5,25 5,30 5,25 Средне 5,28	2,24 2,28 2,24 2,25 2,25 2,26 2,25 2,26 e 2,25

шийся кокс, находящийся в порах. После такой регенерации TiO₂ всегда наблюдалась воспроизводимость опытов.

Таблица 3

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта на частично зауглероженной ${\rm TiO}_2$

(объем катализатора 6,4 мл, вес 4,4 г, длина слоя 20 мм, скорость подачи 0,294 мл/мин)

Темпе-	т _{газа} мл/мин	Дегидрогенизация			Дег	дратаци	я	Газовый ана- лиз %	
°C		т _{Н2} мл/мин⋅1 мл кат-ра	$\lg K_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg K_0} \cdot 10^{-3}$	т _{СзНе} мл/мин·1 мл кат-ра	lgK,	$\frac{\epsilon}{\lg K_0} \cdot 10^{-3}$	C ₃ H ₆	H ₂
266 282 294 310	18,8 27,8 33,4 44,0	2,28 2,94 3,25 4,35 Среднее	4,02 4,02 3,97 4,01 4,01	2,24 2,24 2,27 2,24 2,24	0,61 1,39 1,95 2,50	9,68 9,74 9,69 9,55 	2,52 2,50 2,52 2,56 	20,7 32,0 37,6 36,8	77,6 68,0 62,4 63,2

Дегидрогенизация циклогексана. В настоящей работе было показано, что при дегидрогенизации циклогексана на ${\rm TiO_2}$ сначала с ростом зауглероженности поверхности происходит небольшое увеличение активности, а при полном зауглероживании — некоторое ее уменьшение (табл. 5). Реакция изучалась на полностью зауглероженной ${\rm TiO_2}$, где углистая пленка не снималась с катализатора даже при регенерации (регенерация производилась в течение 30 мин. током воздуха при температуре опыта), и на не полностью зауглероженной ${\rm TiO_2}$. В последнем случае регенерация осуществлялась так же, как и при изу-

Таолица 4

Дегидратация изопропилового спирта на полностью зауглероженной TiO₂

(объем катализатора 10 мл; вес 7,1 г; длина слоя 45 мм, скорость подачи 0,263 мл/мин) $\varepsilon_{\rm H_2C} = 22900 \ \kappa a \pi/M; \ K_{\rm 0cdenh.} = 3,7 \cdot 10^9$

1емпе- ратура °С	т _{СзНе} мл/мин∙1мл кат-ра	$\lg K_0$	<u>ε</u> 10−8	$m_{{\rm C_3H_6}}$ мл/мин, рассчитанное по ${}^{\epsilon}{\rm H_2O}$ и $K_{\rm 0}$ средн.
221 225 229 235 245 249 250 255	0,48 0,28 0,54 0,67 0,88 1,32 1,42 1,56	9,35 9,40 9,59 9,65 9,58 9,71 9,71 9,66 Cpeghee 9,57	2,45 2,444 2,36 2,37 2,39 2,36 2,36 2,37 2,39	2,9 3,5 4,1 5,2 8,3 9,8 10,5 12,6

Таблица 5

Дегидрогенизация циклогексана на частично и полностью зауглероженной ${\rm TiO}_2$ Полностью зауглероженная ${\rm TiO}_2$ Частично зауглероженная ${\rm TiO}_2$

(объем катализатора 10 мл, вес 7,1 г, длина слоя 45 мм, скорость подачи 0,224 мл/мин)

 $\varepsilon = 25200 \ \kappa a n/M; \ K_{\theta_{\text{CDE}}} = 4,9 \cdot 10^7$

(объем катализатора 6,4 мл, вес 4,4 г, длина слоя 32 мм, скорость подачи 0,224 мл/мин

 $\epsilon = 19000 \ \kappa a n/M; \ K_{0 \text{cpegh.}} = 8,9 \cdot 10^5$

Темпе- ратура °С	т _{Н2} мл/мин∙1 мл кат-ра	IgK。	$\frac{\varepsilon}{\lg K_0} \cdot 10^{-3}$	Темпе- ратура °С	т _{Н2} мл/мин∙1 мл кат-ра	lgK₀	e lgK ₀ ·10⁻₃
426 428 432 437 448 460 470 479	0,71 0,70 0,78 0,86 1,26 1,52 1,74 2,27	7,72 7,70 7,72 7,68 7,74 7,68 7,64 7,66 Сред нее 7,69	3,27 3,27 3,26 3,26 3,26 3,28 3,30 3,28 3,30 3,28	443 450 460 476 486	1,26 1,63 2,25 2,52 2,84	5,90 5,95 6,01 5,95 5,92 Среднее 5,95	3,22 3,19 3,16 3,19 3,21 3,49

чении превращений изопропилового спирта. В обоих случаях реакция протекала без побочных процессов. В газообразных продуктах содержалось до 99% водорода. В жидком катализате содержание непредельных не превышало 1% (490°), а при 450° непредельные отсутствовали. Активность катализатора устойчива в обоих случаях. В табл. 5 представлены данные, характеризующие дегидрогенизацию циклогексана на обеих поверхностях анатаза. Как видно из табл. 5, разница в энергиях активации и в предэкспоненциальных множителях K_0 значительная.

Дегидрогенизация и необратимый катализ циклогексена. Оказалось, что незауглероженный анатаз способствует протеканию реакции необратимого катализа в большей степени, чем зауглероженный. Это подтверждается анализом проб катализата, отбиравшихся в ходе опыта через каждые 10 мин. (табл. 6). Необратимый катализ циклогексена изучался на незауглероженной TiO₂ в интервале 300—390°, дегидрирование— на зауглероженной TiO₂ в интервале 400—460°. Количество прореагиро-

вавшего в 1 мин. циклогексена находилось как разность количеств поданного и непрореагировавшего циклогексена. Процентное содержание непрореагировавшего циклогексена определялось в катализате, собранном в течение первых 7—8 мин. после начала опыта, методом бромных чисел. В табл. 7 приведены данные по дегидрогенизации и необратимому

Таблица 6 **Изменение содержания циклогексена** в катализате в течение опыта при необратимом катализе на TiO₂

Темпе- ратура °С	Номер пробы ката- лизата	Содержа- ние циклогек- сена %	Темпе- ратура °С	Номер пробы ката- лизата	Содержа- ние циклогек- сена %	Темпе- ратура °С	Номер пробы ката- лизата	Содержа- ние циклогек- сена %
390	1 2 3 4	66,4 75,0 78,5 82,0	437	1 2 3	50,5 56,0 60,0	449	1 2 3	58,4 62,9 68,5

Таблина 7

женной ТіО2

 $\epsilon = 26100 \ \kappa \alpha n/M; \ K_{0anorm} = 2.7 \cdot 10^9$

"Дегидрогенизация и необратимый катализ циклогексена на TiO₂

TiO₂

 $\epsilon = 25000 \ \kappa \alpha n/M$; $K_{0anary} = 6.2 \cdot 10^7$

(объем катализатора 6,4 мл, вес 4,4 г, длина слоя 3,2 см, скорость подачи 0,263 мл/мин)

Дегидрогенизация на зауглероженной Необратимый катализ на незауглеро-

, осредн.			у чередн.				
Темпе- ратура °С	m _{H2} мл/мин·1 мл кат-ра	lgK₀	$\frac{\varepsilon}{\lg K_0} \cdot 10^{-3}$	Темпе- ратура °С	Количество прореагиро- вавшего С ₆ Н ₁₀ (мл/мин·1 мл кат-ра	lgK₀	$\frac{\varepsilon}{\lg K_0} \cdot 10^{-8}$
403 425 427 437 449 460	1,09 1,31 1,30 1,51 2,19 3,05	8,10 7,94 7,91 7,88 7,91 7,93 Среднее 7,95	3,08 3,15 3,16 3,17 3,16 3,15 3,45	300 309 329 346 360 368 381 390	0,078 0,28 0,86 1,79 2,39 2,81 4,70 5,25	9,25 9,41 9,47 9,50 9,35 9,41 9,33	2,82 2,74 2,76 2,75 2,79 2,78 2,80

Таблица 8

Дегидрогенизация 1,4-циклогексадиена на TiO₂

(объем катализатора 6,4 мл, вес 4,4 г, длина слоя 32 мм, скорость подачи 0,263 мл/мин) ε =22300 кал/М; $K_{0\,\mathrm{сред H}}$ =2,4·107

Темпе- ратура °С	т _{Н₂} мл/мин·1 мл кат-ра	lgK₀	e 10-9
362 374 382 398 456	0,58 0,75 0,98 1,59 2,42	7,53 ·7,42 7,44 7,46 7,07 Среднее 7,38	2,96 3,01 3,00 2,99 3,16

катализу циклогексена. Обе реакции изучались в области, где равновесие полностью савинуто в сторону прямой реакции. Из табл. 7 видно, что при близких величинах энергии активации, Ко необратимого катализа на незауглероженной TiO_2 на два порядка выше, чем K_0 дегидроге- π низации на зауглероженной TiO₂.

Дегидрогенизация 1,4-циклогексадиена. 1,4-Циклогексадиен, как и циклогексен, на TiO₂ подвергается дегидрогенизации и необратимому катализу, причем зауглероживание поверхности, как и в случае циклогексена, способствует в большей степени протеканию реакции дегидрогенизации. В табл. 8 представлены данные для расчета энергии активации дегидрогенизации 1,4-циклогексадиена.

Необходимо отметить, что с ростом зауглероживания поверхности TiO_2 величина $\epsilon \cdot 10^{-3}/lg~K_0$, характеризующая распределение активных центров, в случае дегидрогенизации циклогексана почти не меняется (табл. 5). Постоянство величин $\varepsilon \cdot 10^{-3}/\lg K_0$ наблюдается и при дегидрогенизации или дегидратации изопропилового спирта на TiO2 различной степени зауглероженности (табл. 2-4). В случае дегидрогенизации циклогексана, циклогексена или циклогексадиена на полностью зауглероженной TiO_2 величина $\varepsilon \cdot 10^{-3}/\lg K_0$ также изменяется незначительно (табл. 5, 7, 8), что свидетельствует о том, что каталитические центры при дублетном механизме дегидрогенизации не экранируются зарамочными заместителями.

ВЫВОДЫ

При помощи дифференциальной термопары удалось показать, что происходящее в ходе опыта постепенное зауглероживание поверхности анатаза полностью подавляет дегидрогенизацию спирта и способствует его дегидратации, при этом суммарная активность катализатора не меняется; подавляет реакцию необратимого катализа циклогексена, циклогексадиена и способствует протеканию дегидрогечизации циклогексена, циклогексадиена и циклогексана.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило

ЛИТЕРАТУРА

- 1. А. А. Баландин и В. В. Патрикеев, Ж. общ. химии 14, 57 (1944)
- В. В. Патрикеев, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, М.— Л., 5, 198 (1948).
- Н. В. Гончарова, А. А. Войтехов, В. И. Каржев и Д. И. Орочко, Химия и технология топлива и масел, № 1, 3 (1957); № 3, 7 (1957).

- и технология топлива и масел, № 1, 3 (1957); № 3, 7 (1957).

 4. А. Х. Борк и А. А. Толстопятова, Ж. физ. химии 12, 227, 236, 246 (1938).

 5. А. А. Баландин, Ж. сбщ. химии 12, 160 (1942).

 6. В. В. Патрикеев и В. А. Ферапонтов, Вестн. АН СССР, № 12, 33 (1958).

 7. В. В. Патрикеев и И. Р. Коненко, Передовой научно-технический и производственный опыт, № 9—58—93/20 (1958).

 8. А. М. Рубинштейни Е. П. Грачева, Ж. физ. химии 8, 133 (1936).

 9. А. А. Баландини Н. З. Котелков, Ж. прикл. химии, 15, 139 (1942).

 10. А. А. Баландини Н. З. Котелков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1942, 230.

 11. Н. З. Котелков, Ж. прикл. химии 29, № 10, 1585 (1956).

 12. Н. З. Котелков, Ж. прикл. химии 27, № 10, 1019 (1954); № 11, 1221 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР отделение химических наук

1960, № 12

Ю. А. ЕРШОВ, В. Б. МИЛЛЕР, М. Б. НЕЙМАН и М. Г. ГОНИКБЕРГ

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ n- C_3 H $_7$ J+KJ * В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО $3000~\kappa\Gamma/cm^2$

В предыдущих работах [1, 2] была исследована кинетика реакции изотопного обмена n- $C_3H_7J+K_*I^*$ в этиловом спирте и ацетоне, а также измерена электропроводность растворов KJ в этих растворителях при давлениях до $2500~\kappa\Gamma/cm^2$. Было показано, что эта реакция в ацетоне и этиловом спирте протекает по ионно-молекулярному механизму и что скорость ее в ацетоне при атмосферном давлении приблизительно в 200 раз больше, чем в этиловом спирте. С повышением давления скорость указанной реакции в этиловом спирте возрастает, а в ацетоне, наоборот, существенно убывает. Чтобы объяснить различный эффект давления на скорость данной реакции в этиловом спирте и ацетоне, было высказано предположение о значительной десольватации иона J при образовании активированного комплекса.

Для проверки этого предположения в настоящей работе было исследовано влияние давления на скорость реакции $n\text{-}C_3H_7J+KJ^*$ в метил-этилкетоне и циклогексаноне и измерена электропроводность растворов

КЈ в этих же растворителях при различных давлениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерения констант скорости в названных растворителях при различных давлениях аналогична описанной в работе [1]. Растворители и KJ^* готовились так же, как в [2]. Следует отметить только, что навеска $n\text{-}\mathrm{C}_3\mathrm{H}_7\mathrm{J}$ для приготовления растворов малых концентраций (порядка 0,001 M) отбиралась ультрамикробюреткой [3]. Константа скорости реакции рассчитывалась по формуле, выведенной для ионно-молекулярного механизма [!] (с учетом изменения степени диссоциации KJ при повышении давления), и оставалась постоянной с изменением концентрации в пределах ошибки измерений. Величина изменения объема системы ΔV^* при образовании активированного комплекса рассчитывалась по формуле (1).

$$\Delta V^{\neq} = -RT \left[(\partial \ln k/\partial p)_T + \kappa \right], \tag{1}$$

где величина $(\mathrm{dln}k/dp)_T$ определялась при помощи графического дифференцирования полученной нами зависимости $\mathrm{lg}\ k_p$ эт $p\ (k_p\ --$ константа скорости реакции при давлении p), а значение \varkappa — изотермический коэффициент сжимаемости растворителя — рассчитывался по ли-

тературным данным [4].

Степень диссоциации КЈ в метилэтилкетоне и циклогексаноне приближенно определялась, как и в работе [2], по величине отношения λ/λ_{∞} , где λ — эквивалентная электропроводность раствора КЈ при данной копцентрации и давлении; λ_{∞} — соответствующая величина при бесконечном разбавлении. Измерение электропроводности растворов КЈ в названных растворителях при различных давлениях и данной температуре и обработка результатов измерений проводились по той же мето-

дике, что и в работе [2]. Результаты измерения электропроводности сведены в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 показывает, что эквивалентная электропроводность растворов КЈ и константа ионизации $K = \alpha^2 c/(1-\alpha)$ в названных двух растворителях количественно изменяются так же, как в аце-

Таблица 1

Электропроводность растворов КЈ
в метилэтилкетоне и циклогексаноне

Циклоген	санон $t=0°$	Метилэтилкетон <i>t</i> =20°		
c-103 M/n	$c M^2/\lambda \Omega M$	c·103M/1	$cm^2/\lambda\Omega M$	
p=1	Г/см²	$p=1 \kappa \Gamma/cm^2$		
3,48 1,74 0,348 0,174 0	12,72 14,46 18,05 18,85 20,8($\lambda \infty$)	3,12 1,56 0,312 0,156 0	$83,2$ $95,5$ 117 119 $131(\lambda \infty)$	
p==800) κΓ/cm²	$p=1000 \ \kappa\Gamma/cm^2$		
3,60 1,80 0,360 0,108 0	$7,30$ $8,21$ $10,0$ $10,3$ $11,2(\lambda\infty)$	3,37 1,68 0,337 0,168 0	$59,8$ $66,9$ $76,2$ $76,6$ $83(\lambda\infty)$	
p=130	0 κΓ/cm²	$p=2000 \kappa \Gamma/cm^2$		
3,65 1,83 0,365 0,183 0	1,08 1,25 1,38 1,48 1,57(\(\lambda\)\(\infty\))	3,53 1,77 0,353 0,177 0	44,1 47,5 51,8 50,7 $55(\lambda\infty)$	

тоне и этиловом спирте [2]. Нужно лишь отметить, что в циклогексаноне электропроводность резко падает (приблизительно в 10 раз) при увеличении давления от 800 до 1300 $\kappa \Gamma / c M^2$. Наиболее вероятной причиной такого значительного понижения электропроводности является быстрое возрастание вязкости циклогексанона при увеличении давления в указанном интервале. Оценку увеличения вязкости с возраста- 🖣 нием давления можно было попытаться приближенно произвести при помощи правила Вальдена, согласно которому $\lambda_{\infty}\eta = \text{const}$, (п — вязкость) для данного вещества в различных растворителях. При помощи правила Вальдена нами были вычислены значения λ_{∞} для растворов KJ в ацетоне и этиловом спирте при высоких давлениях по величине произведения $\lambda_{\infty}\eta$ при атмосферном давлении и имеющимся в литературе [5] дан-

ным о вязкости этих растворителей при различных давлениях и температурах. В табл. 2 приведены результаты указанных вычислений. Экспериментальные значения λ_{∞} взяты из [2].

T аблица 2 Значения $\lambda\infty$, полученные экспериментально и вычисленные по правилу Вальдена $(f=-90^\circ)$

Растворитель	р кГ/см²	η⋅10° пуаз	λοοη	λ∞ рассчит.	λ∞ эксперим.	
Этанол	1 1500 2500	12 21 30	0,571	(47,5) 27,2 19	47,5 28,5 21,5	
Ацетон	1 1500 2500	3,3 6,7 9,2	0,589	(178,5) 88 64	178,5 90,2 63,5	

Сравнение последних двух столбцов табл. 2 показывает хорошее соответствие экспериментальных и рассчитанных значений λ_{∞} в ацстоне и этиловом спирте. Таким образом, при помощи правила Вальдена можно, по-видимому, проводить приближенную оценку величины λ_{∞} растворов электролитов при различных давлениях, если известны вязкости растворителей при этих давлениях и произведение $\lambda_{\infty}\eta$ при 1 aтм, и наоборот, по известным λ_{∞} при различных давлениях можно получать с удовлетворительным приближением значения вязкости при тех же давлениях. Если вязкость циклогексанона при 1 aтм и 0° принять рав-

ной 1, то в случае соблюдения правила Вальдена, при $p=1300~\kappa\Gamma/cm^2$ и той же температуре, вязкость этого растворителя будет иметь величину ~ 12 . Столь значительное возрастание вязкости циклогексанона, вероятно связано с тем, что при давлении $\sim 1800~\kappa\Gamma/cm^2$ растворы КЈ в циклогексаноне при 0° замерзают и, следовательно, при давлении $1300~\kappa\Gamma/cm^2$ растворы циклогексанона близки к точке замерзания.

Результаты исследования кинетики реакции $n\text{-}\mathrm{C}_3\mathrm{H}_7\mathrm{J}+\mathrm{K}\mathrm{J}*$ в метилэтилкетоне и циклогексаноне при различных давлениях приведены в

табл. 3.

. Таблица 3 **Константы скорости реакции** $\it n$ - $\it C_3H_7J+KJ^*$

	p	Темпера-	c·108 M	/A	κ·103	
Растворитель	кГ/см²	Typa °C	n-C ₃ H ₇ J	KJ	M/1.cen	
Метилэтил-						
кетон	1	20	2—7	2-7	75	
	2000	20	2 '	2	. 54	
	3200	20	2	2	46	
Циклогекса-						
нон	1	0	35	1-3	23	
	800	0	. 2—3	23	29	
	1300	0	2	2	33	
	1400	10	2.	12	38	
	1500	0	. 2.	2	36	

Из данных табл. 3 видно, что изученная нами реакция тормозится с повышением давления при проведении ее в растворе метилэтилкетона; в то же время константа скорости этой реакции в растворе циклогексанона возрастает с увеличением давления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Согласно формуле (2)

$$\Delta V^{+} = \Delta V_{0}^{+} + \Delta V_{s}^{+} - \Delta V_{is}, \tag{2}$$

предложенной в работе [6], реакцию n- C_3 Н $_7$ Ј+ J^- в растворителе можно представить в виде следующего цикла: 1) выведение молекулы n- C_3 Н $_7$ Ј и иона Ј $^-$ из бесконечно разбавленного раствора в вакуум на бесконечном расстоянии друг от друга (изменение объема — ΔV_{is}); 2) образование активированного комплекса в вакууме (изменение объема ΔV_0^*); 3) введение активированного комплекса в растворитель (изменение объема ΔV_s^{\pm}); 4) распад активированного комплекса и разведение реагирующих частиц в растворителе на бесконечность (изменение объема ΔV_s^{\pm}).

Величина ΔV_{Is} приближенно равна сумме объемных эффектов растворения J^- и $n\text{-}C_3H_7J$, экстраполированных на бесконечное разведение. Величина ошибки такого приближения определяется разностью объемов частиц в чистом веществе и в вакууме. Так как объемный эффект растворения J^- несравненно больше, чем для $n\text{-}C_3H_7J$, то мы принимаем

приближенно, что $\Delta V_{is}=rac{\Delta V_{\infty}}{2}$, где ΔV_{∞} — объемный эффект рас-

творения КЈ при бесконечном разведении. Нами были проведены измерения объемного эффекта растворения КЈ в метилэтилкетоне и циклогексаноне при различных концентрациях. Найденные по результатам этих измерений значения $\Delta V_{\infty}/2$ составляют соответственно — 33 и около —20 cm^3/M , т. е. объемный эффект сольватации иона J^- в растворе ме-

тилэтилкетона значительно больше, чем в растворе циклогексанона. В то же время вычисленные по уравнению (1) из данных табл. 3 значения ΔV^{\mp} составляют +2 $c M^3/M$ в растворе метилэтилкетона и —9 *см*³/М — в растворе циклогексанона, т. е. отличаются даже по знаку. Аналогичные соотношения величин $\Delta V_{\infty}/2$ и ΔV^{*} наблюдались в проведенном ранее исследовании той же реакции в ацетоне и этиловом спирте [1]. В ацетоне отрицательная величина объемного эффекта растворения КЈ была значительно больше, чем в этиловом спирте; значение же ΔV^{\pm} было в ацетоне положительным, а в спирте — отрицательным.

Рассмотрим теперь остальные величины в уравнении (2). Оценочное значение величины $-\Delta V_0^+ = 10-14$ мл/М [2]. Что касается величины ΔV^{\pm} , то мы считаем, что она по абсолютной величине меньше, чем $\Delta V_{\rm is}$, т. е. полагаем, что ион ${
m J}^-$, войдя в активированный комплекс, взаимодействует с растворителем слабее, чем вне комплекса, вследствие чего сжатие растворителя становится меньше. Причиной такого ослабления взаимодействия может быть, например, рассредоточение электронного облака иона J^- при образовании связи с молекулой $n\text{-}\mathrm{C}_3\mathrm{H}_7\mathrm{J}$. Приведенные выше данные показывают, что с повышением давления при малых отрицательных значениях $\Delta V_{\infty}/2$ реакция $n\text{-}C_3H_7J+J^$ ускоряется, а при больших отрицательных величинах $\Delta V_{\infty}/2$ — замедляется. Этот факт согласуется с представлением о частичной десольватации иона Ј- при образовании активированного комплекса, так как увеличение объема системы при такой десольватации иона по своему абсолютному значению может быть больше, чем сжатие системы за счет образования активированного комплекса.

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность лоба-

ранту В. В. Богачевой за повседневную помощь в работе.

выводы

1. Измерены константы скорости реакции n-C₃H₇J+KJ* при давлениях до $3000 \ \kappa \Gamma/c M^2$ в метилэтилкетоне при 20° и циклогексаноне при 0°.

2. В указанных растворителях измерены электропроводности растворов КЈ при различных давлениях и объемные эффекты растворения КЈ

при атмосферном давлении.

3. Результаты исследования согласуются с представлением о частичной десольватации иона йода при образовании активированного комплекса в изученной ионно-молекулярной реакции изотопного обмена.

Институт химической физики Академии наук СССР и Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

29. VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

М.Г.Гоникберг, В.Б.Миллер, М.Б.Нейман, Ф.С.Дьячковский, Г. П. Лихтенштейни А.А. Опекунов, Ж. физ. химин 30, 784 (1956).
 Ю.А.Ершов, М.Г.Гоникберг, М.Б.Нейман и А.А. Опекунов, Докл. АН СССР 128, 759 (1959).
 М.Б.Нейман и А.А.Долженкова, Заводск. лаборатория 8, 1007 (1950).
 И.Б.Неймани А.А.Долженкова (1956).
 Вгід д тап, Ргос. Nat. Acad. Sci. 11, 603 (1925).
 М.Г.Гоникберг, Докл. АН СССР 102, 117 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

1960, № 12

А. М. РУБИНШТЕЙН, Ю. А. ЭЛЬТЕКОВ и Т. Р. БРУЕВА

АДСОРБЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОГИДРАТА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ И у-ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Сопоставление адсорбируемости различных газов и паров на катализаторах и адсорбентах одинаковой химической природы позволяет сделать ряд выводов об относительной энергии адсорбции, об ориентации адсорбируемых молекул, о возможности двумерных фазовых переходов, о роли взаимодействия в адсорбируемом слое и неоднородности поверхности. В настоящее время насчитывается огромное число работ, посвященных адсорбции различных веществ, однако вышеуказанное сопоставление произвести в большинстве случаев не представляется возможным, поскольку в работах различных авторов образцы катализаторов одной и той же химической природы в значительной степени различались методами приготовления, условиями термической обработки, пористой структурой и содержанием примесей и поверхностных активных групп.

Нами было предпринято комплексное исследование адсорбционных свойств моногидрата окиси алюминия (бемита) и продуктов его обезвоживания по отношению к различным веществам: Ar, N₂, n-C₆H₁₄, C₆H₆ и CH₃OH. В данном сообщении представлены результаты изучения адсорбции аргона, азота при —195° и н.гексана и бензола при 20° на

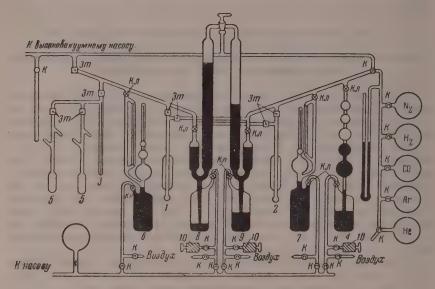
одних и тех же образцах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного препарата была взята гидроокись алюминия, полученная осаждением из 10%-ного раствора $Al(NO_3)_3$ 10%-ным раствором NH_4OH и далее обработанная, как указано в статье [1], в которой приведены важнейщие данные (в том числе и результаты фазового

анализа), характеризующие все полученные из него образцы.

Адсорбционное исследование было проведено на оригинальной цель-попаянной вакуумной аппаратуре, состоящей из 3 основных узлов: 1) объемной установки, 2) установки с вакуумной микробюреткой и 3) системы очистки газов. Все установки были смонтпрованы на одной сварной стойке и обслуживались одним вакуумным постом. Глубину вакуума, создаваемого насосами ВН-461 и ЦВЛ-100, контролировали во вспомогательной части вакуумметром ВИТ-1, работающим с датчиками ЛТ-2 и ЛМ-2, а в рабочей части манометрами Мак-Леода. Сконструированная аппаратура (фиг. 1) позволила, во-первых, изучить как адсорбцию газов объемным методом, так и адсорбцию паров методом вакуумной микробюретки на одном и том же образце катализатора, и во-вторых, производить измерение одновременно на двух образцах. Объемная установка состояла из газовой шариковой бюретки, манометра Мак-Леода, U-образного манометра и ампулы с катализатором. Рабочая часть установки связана с баллонами, содержащими основной запас газов. Объем шариковой бюретки (179,75 см³) был прокалиброван ранее ртутью с точностью до 0,03%. Мертвый объем гребенки калибровали гелием: он составлял 24,25 $c m^3 \pm 0,8 \%$ (без шариковой бюретки). Установка с вакуумной микробюреткой подробно описана в работе [2]. Обе установки были заключены в воздушный термостат, температуру которого поддерживали равной 25° с точностью до 0.2° . Датчиком служил медный безынерционный термометр сопротивления ($R\!=\!53.00~\Omega$), включенный в плечо электронного автоматического регулирующего моста $9MB\!-\!21$. Температура микробюретки и ампул с катализатором поддер-



Фиг. 1. Схема адсорбционной аппаратуры: ампула с катализатором (I, I), жидкостная микробюретка (I), газовая бюретка (I), сосуды запасом жидкости (I), манометр Мак-Леода (I), I), I-манометр (I), клапаны (I), кран (I)

живалась с точностью до $\pm 0,02$ при помощи ультратермостатов. Положение менисков рвути в U-манометре и органических жидкостей в микробюретке отсчитывали катетометром КМ-6 с точностью до 0,01 мм. Точность определения величины адсорбции при навеске 1 г методом жидкостной микробюретки составляли для n-C₆H₁₄ ~ 3 γ или 0,3 μ M/г катализатора. Точность определения величины адсорбции объемным методом теоретически превышена 3 γ при той же навеске, однако введение поправок на термоэффузию, на «холодную» часть «мертвого» пространства, ирактически снижали эту точность. Температуру жидкого авота контромировали при помощи газового термометра. Графики зависимости давлевия насыщенных паров азота и аргона от температуры построены на основе уравнений Борна [3] и Доджа [4].

Последовательность проведения адсорбционных опытов в отношении адсорбатов была принята следующей: азот, аргон, n- C_6H_{14} , C_6H_6 , азот (повторно). Каждая изотерма адсорбции получена несколькими сериями опытов. Перед каждой серией и перед применением очередного адсорбата образцы Al_2O_3 эвакуировали при соответствующих температурах до

высокого вакуума.

Исходные азот и аргон содержали примеси влаги, кислорода и других газов. Поэтому перед наполнением баллонов газы пропускали через систему очистки, состоявшую из колонки с поглотителем кислорода—силикателем, пропитанным медью [5], склянки с натронной известью для поглощения углекислого газа, колонок с осущителями (силикатель, окись алюминия и фосфорный ангидрид) и ловушки, охлаждаемой жид-

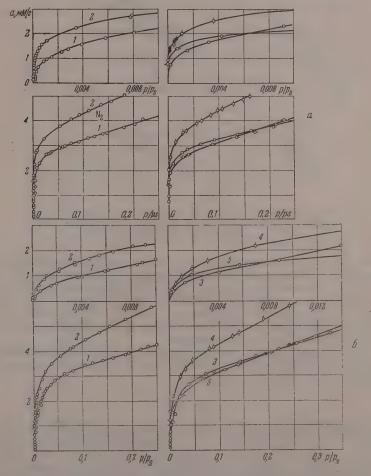
ким азотом. Поглощение азота, содержащегося в аргоне, осуществляли при температуре 600° в стальной U-образной трубке, наполненной каль-

цием, активированным магнием [6].

Углеводороды предварительно очищали от влаги, воздуха и посторонних примесей. Бензол и н.тексан очищали перегонкой над металлическим натрием; затем они были обезгажены в вакуумной установке многократными последовательными откачками замороженной жидкости и размораживанием ее без откачки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

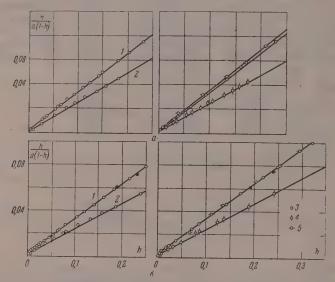
Азот и аргон. Опытные изотермы адсорбции паров азота при -195° представлены на фиг. 2, а. Эти изотермы получены в интервале относительных давлений от 0 до $p/p_s=0,3$. Порядок расположения изотерм позволяет качественно выяснить, какие образцы обладают большей поверхностью, поскольку величина адсорбции в этой части изотерм пропорциональна величине удельной поверхности. То же самое можно сказать и в отношении изотерм адсорбции аргона при -195° , представлен-



Фиг. 2. Изотермы адсорбции азота (a) и аргопа (б) при -195° на образцах 1-5

ных на фиг. 2, б. На каждом образце алюмогеля было проведено несколько адсорбционных циклов определений с эвакуированием образцов между циклами при температуре и давлении, соответствующих первоначальной обработке. Результаты этой методики показали удовлетворительную сходимость и полную обратимость изотерм. Этим самым показано, что последовательное измерение адсорбции различных веществ на одном и том же образце с промежуточным эвакуированием не вносило заметных искажений результатов.

Поскольку адсорбционные измерения проводились объемным методом и дальнейшая убыль в весе образцов при их термическом эвакуировании не была определена достаточно точно, величины адсорбции для всех адсорбированных веществ отнесены к 1 г исходных образцов 1 и 2, которые были эвакуированы на отдельном вакуумном посту.



Фиг. 3. Изотермы адсорбции азота (a) и аргона (b) при —195° С на образцах 1—5 в координатах уравнения БЭТ (черные точки — десорбция)

На фиг. 3 представлены экспериментальные изотермы адсорбции: они удовлетворительно описываются уравнением БЭТ. Удельную поверхность рассчитывали по обычной формуле:

$$S = a_m \cdot N_A \cdot \omega_0, \tag{1}$$

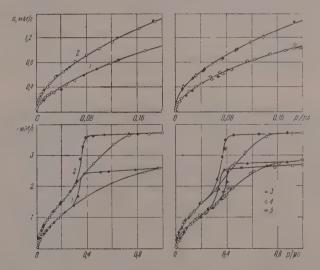
где a_m — емкость монослоя по данному адсорбату в $\mathit{nM/e}$; N_A — число Авогадро (6,02 · 10^{23} молекул); ω_0 — площадка одной молекулы адсорбируемого вещества в плотном монослое. Многие авторы для молекулы азота принимают $\omega_0 = 16,2$ Ų при $T = 78^\circ \mathrm{K}$, тогда как данные о величине ω_0 для аргона разноречивы. Эммет и Браунауэр [9] считают ее равной 14,4 Ų, в работе Эммета и Сайнеса [10] принималось, что $\omega_0 =$

= 15,4 Ų, Коррин [11], изучая адсорбцию на сажах, принимает величину 16,6 Ų. Родин [12] считает ее равной 15,2 А². Храпова [13] оценила из литературных данных адсорбции аргона на сажах ω_0 =14,7 Ų. Мы в своих расчетах удельной поверхности, подобно Эммету и Сайнесу [10], приняли для аргона ω_0 =15,4 Ų. В табл.:1 даны величины a_m , константы уравнения БЭТ, C, S_B : $S_{T,B}$:

Таблица 1 Удельная поверхность образцов алюмогелей

Образцы Аl ₂ О ₃	,	Apr	ОН		Азот						
	ат мМ/г	÷c	S _B ЭT m²/2	S _{Т.В} м²/г	а _т мМ/г	С	S _B er . M ² /e	ST.B M2/2			
1 2 3 4 5	3,34 4,60 3,29 4,68 3,32	83 60 84 45 83	311 427 306 436 308	300 400 286 400 280	3,20 4,20 3,11 4,48 3,13	104 80 160 80 90	312 425 303 437 305	302 405 300 426 290			

Из табл. 1 видно, что оба адсорбата практически приводят к хорошему совпадению величин S, рассчитанных по уравнению БЭТ. Метод точки B дает отличающиеся не более чем на $10\,\%$ величины S, т. е. оба метода — метод БЭТ и метод точки B — находятся в удовлетворительном согласни, однако в случае авота значения S, полученные обоими методами, совладают гораздо ближе. Таким образом, при выборе молекулярных площадок 16,2 и 15,4 A^2 для азота и аргона мы практически получили однозначные числовые результаты по удельной поверхности всех пяти образцов.

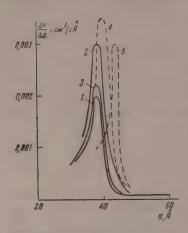


Фиг. 4. Изотермы адсорбции паров $n\text{-}\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{14}$ на образцах 1—5 при 20°

Итак, наши измерения помимо результатов, приведенных нами в статье [1], показали, что аргон ($\omega_0 = 15,4$ Ų) и азот ($\omega_0 = 16,2$ Ų) как адсорбаты дают адэкватные величины поверхностей.

н. Гексан. На фиг. 4 приведены изотермы адсорбции паров $n\text{-}C_6H_{14}$ на изученных образцах. В верхней части фиг. 4 даны начальные участки изотерм. Величины адсорбции отнесены на 1 ε исходного образ-

ца (1 или 2). Из фиг. 4 можно зажлючить, что изотермы для образцов 1, 3 и 5 и образцов 2 и 4 соответственно в начальной области совпадают. Небольшое различие наблюдается в области больших относительных давлений. Эти изотермы указывают на то, что переходы $A-1 \rightarrow A-3 \rightarrow A-5$



Фиг. 5. Кривые распределения объема пор по их размерам для образцов 1—5

и А-2→А-4, осуществляемые в условиях высокого вакуума и повышенной температуры, практически не сопровождаются изменением величины поверхности и объема пор. Изменение поперечника пор в этих условиях невелико. На фиг. 5 показаны дифференциальные кривые, характеризующие распределение пор по поперечникам. На фиг. 5 легко видеть, что образцы А-1, А-2 и А-3 обладают аффинным распределением пор с равными эффективными размерами преобладающего диаметра пор, равного 38 Å, без поправки на толщину адсорбированной пленки; с учетом поправки d=48 Å. Кривая распределения пор определялась при помощи уравнения Кельвина по десорбционной ветви изотерм.

Небольшое увеличение диаметров пор происходит при повышении температуры до 360° (d=50 Å с поправкой на толщину слоя) и более заметное — при повыше-

нии температуры до 420° ($d\!=\!58$ Å). Однако распределение носит для всех образцов однородный характер с резким узким пиком.

Мы нашли, что уравнение БЭТ формально выполняется в интервале $p/p_{\rm s}$ от 0,05 до 0,35 для всех пяти образцов (за исключением десорбционных точек в области гистерезиса) и оно было использовано для оценки констант a_m и C.

В табл. 2 даны величины a_m , C и ω_0 ; последняя определялась по уравнению

$$\omega_0 = \frac{s}{a_m N_A},\tag{2}$$

где s — поверхность образца, рассчитанная по адсорбции ларов аргона: N_A — число Авогадро. Значение a_m определялось графически.

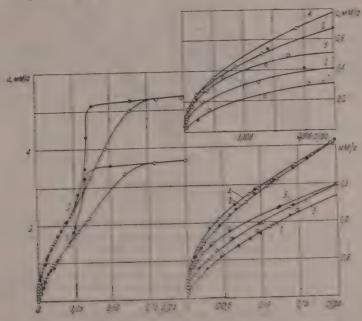
Таблица 2 Структурные характеристики образцов по данным адсорбции $n\text{-}C_6H_{14}$ и константы уравнения БЭТ

Образцы АІ ₂ О ₃	а _т , мМ/г	С	ω, Ų	d, Å без поправки	S', M²/2	V _s , см³/з	$d = \frac{4V}{S}$
1	1,26	10	41	37	160	0,34	44
2	1,67	11	42	38	262	0,48	45
3	1,23	11	41	38	173	0,35	46
4	1,49	15	48	40	234	0,48	44
5	1,04	14	47	44	168	0,36	48

В табл. 2 внесены также значения S' — поверхности полимолекулярной пленки, образованной к началу капиллярной конденсации [11]. Эти величины вычислены по термодинамическому уравнению капиллярной конденсации:

$$S = -\int_{1}^{a_{S}} \frac{A \cdot da}{\tau}, \qquad (1)$$

где A — работа пара по сокращению поверхности иленки: a_1 и a_5 — величины адоорбщия, соответствующие началу я концу капильтярной конценсации. Из табл. 2 видно, что значения S' примерно вавое меньше величин S, что указывает на го, что последуемые образцы следует отнести к группе среднепористых сорбениев [14]. Вероятно поэтому вычисленные для C_6H_{14} значения ω_0 меньше ожидаемых, особение для более узконористых образцов 1, 2 и 3.



Фиг. 6. Изотермы адсорбини паров C_6H_6 на образцах 1-5 при 20°

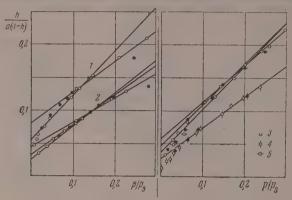
В интераруте поизведены следующие значения во для можекул Св H_4 —64.6 V_5 иом а теородии на (NH_4) - (PO_4) (2 MoO, [15], 64.6 Λ^2 на анатаке [16], 51.5 N^2 на саже [17] V_5 72 Λ^2 на квачие [18] Маши значения зоющу можете кум кельно объест дв повышенией адсородией в Св V_5 Выподаря наличие бумьшего чиста средину тор.

By taken, I writeen with early configure of sever than V_{2} , decrease exhibite the representation that there is a state of the production and there is a several to the several to the

акторбированного слоя.

То вода Одминье протогова а того били пигот больств приведены портов В долого васт виго б или писто в водост насто писто б или писто в полого насто писто в писто в полого насто писто в пист

Представля во приерес одскить поветумость наших образцов по апсорбции бензола. Как видио из фит 7, упавиение БЭТ для образдов, полученных при температурах от 20 до 300° и содержащих большое количество воды в интервале давлений от 0.05 до 0.30, практически выполняется плохо; исключение составляют образцы A-4 и A-5, для которых точки изотермы хорошо укладываются на прямую в интервале давлений от 0.05 до 0.25. Отклонения от уравнения БЭТ для адсорбцин C_6H_6



Фиг. 7. Проверка выполнимости уравнений БЭТ для адсорбции С₆Н₆

в случае наших образцов можно объяснить, по-видимому, различной степенью влажности наших образцов, которая сильнее влияет на адсорбцию C_6H_6 , чем на адсорбцию n- C_6H_{14} (см. ниже).

На фиг. 7 проведены возможные прямые линии, в пределах которых заключены экспериментальные точки. Можно оценить условно предельные значения a_m , допустив справедливость уравнения БЭТ для адсорбции бензола. В табл. 3, кроме a_m , даны также значения V_s , S, d, ω_0 , C бэт. Из табл. 2 и 3 видно, что величины общих объемов пор и их преимущественных диаметров для образцов 1 и 2, вычисленные из данных адсорбции бензола и гексана, соответственно равны, следовательно для этих адсорбатов обнаруживается равновеликая доступность пор.

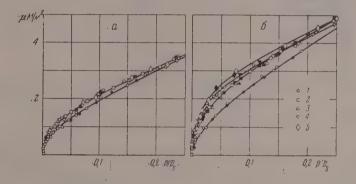
Образцы Al ₂ O ₈	V _S , см³/г	S', M²/2	$d = \frac{4V_S}{S}$	а _т , мМ/г	$ ag{A^2}$	$c_{ extsf{B} extsf{3} extsf{T}}$	d _k
1 2	0,33 0,48	250 270	4 2 4 5	1,83—1,55 2,08—2,89	29—41 29—41	8—15 9—14	37 38
3			- '	1,67—1,50	30—34	10—14	
4			Materialis	2,06	35 .	16	
.5	_ [_		1,44	, 35	19	

Значения ω_0 для C_6H_6 , так же как и в случае n- C_6H_{14} , оказываются меньше ожидаемых, что, по-видимому, также обусловлено особенностями текстуры и химической природы катализатора. При расчете удельной поверхности твердых тел обычно принимают для молекулы C_6H_6 $\omega_0 = 39 - 48$ ${\rm Å}^2$ в зависимости от химической природы поверхности. Поэтому, если мы попытаемся оценить поверхности наших образцов по адсорбции бензола, приняв $\omega_0 = 42$ ${\rm Å}^2$ (это значение мы использовали в ряде наших работ для расчета поверхности катализаторов на основе окиси алюминия [19,20], мы получим величину поверхности, превышающую

значение, вычисленное по адсорбции азота или аргона. Таким образом, наши результаты указывают на то, что вычисленные методом БЭТ удельные поверхности образцов, полученных в описанных выше условиях, по адсорбции C_6H_6 или $n\text{-}C_6H_{14}$ носят до известной степени условный характер и приводят к аномально высоким значениям S, если принимать указанные значения молекулярных площадок C_6H_6 и $n\text{-}C_6H_{14}$. Эта аномалия обусловлена повышенной энергией сорбции в развитой текстуре системы Al_2O_3 — H_2O и ее зависимостью от содержания H_2O .

Влияние дегидратации Al_2O_3 на адсорбцию n- C_6H_{14} и C_6H_6 . Для того чтобы выяснить влияние изменения химического состояния поверхности на адсорбцию любого газа (или пара), целесообразно прибегнуть к построению «абсолютных» (отнесенных к единице поверхности) изотерм. На фиг. 8 сопоставлены абсолютные изотермы адсорбции n- C_6H_{14} и C_6H_6 . Эти изотермы получены из опытных изотерм лутем деления величины адсорбции (выраженных в nM/ϵ) на удельную

поверхность, рассчитанную по адсорбции паров аргона.



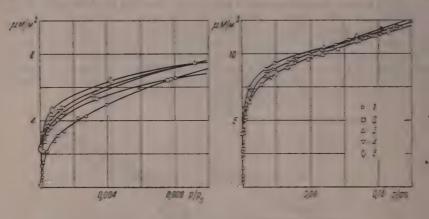
 1 Фиг. 8. Абсолютные изотермы адсорбции паров $n\text{-}C_{6}H_{14}$ (a) 1 и 1 С $_{6}H_{6}$ (б) на образцах 1—5

Из фиг. 8 видно, что в случае n- C_6H_{14} абсолютные изотермы адсорбции для образцов Al_2O_3 — 2, 3, 4, 5 совпадают, следовательно дегидратация в интервале температур 120—420° или, иными словами, содержаиис ${
m H_2O}$ в ${
m Al_2O_3}$ не влияет на адсорбцию $n ext{-}{
m C_6H_{14}}$, в то время как абсолютная изотерма адсорбции n-C₆H₁₄ на бемите (образце A-1) идет ниже. Поскольку пористая структура изученных нами образцов практически оставалась неизменной в процессе термической обработки, пониженная адсорбция $n\text{-}\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{14}$ на образце A-1 (бемит) по сравнению с адсорбцией на осталы max образцах ($\gamma \operatorname{-Al}_2 \operatorname{O}_4$) обусловлена, по-видимому, различием природы этих веществ и структуры их кристаллических решеток. Очевидно, более компактная структура γ -Al $_2$ O $_3$ ответственна за большую дисперсионную энергию адсорбционных сил. Вообще говоря, это должно быть справедливым и для адсорбции C_6H_6 (см. правую часть фиг. 8). Однако повышенная чувствительность адсорбции C_6H_6 к содержанию $H_2\mathrm{O}$ в Al₂O₃ вносит существенный вклад в суммарное адсорбционное взаимодействие, причем прогрессирующая дегидратация у-Al₂O₃ (содержание $m H_2O$ в $m \gamma ext{-}Al_2O_3$ уменьшилось до $4\,\%$) повышала адсорбцию $m C_6H_6$.

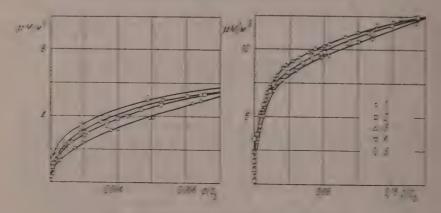
Повышение адсорбции C_6H_6 может быть вызвано появлением узких пор с высоким адсорбционным потенциалом, но этог эффект как для адсорбции C_6H_6 , так и для адсорбции n- C_6H_{14} оказывается почти идентичным, вследствие близких потенциалов ионизации (9,8 и 10,43 eV), средней поляризуемости ($10,32\cdot 10^{-24}$ и $11,78\cdot 10^{-24}$ см³) и средней диамагнитной восприимчивости ($123,0\cdot 10^{-30}$ и $32,0\cdot 10^{-30}$ см³) этих молекул.

Vвеличение засорбщинного потенциала за счет упорядочения поверхностных слоев у Ai(O) полино приводить, следовательно, и одинаковому характеру изменения последовательности изотерм.

Остается, нам нам представляется, единственная эполне обосновацная возможность объяснения найденней закономерности на основе донорне-иментор чего взаимодействия л-электренов ароматического кольша с гидрагированной огридательно заряженией поверхностью у-А.:О. В этой овязи представляет интерес сопоставить абсолютные изотериы



Фит. 9. Абсолютные изотермы адсорбими паров азота



Фит. 10. Абсолютные изотермы адсорбшии аргона

адторбамо артома. В невом магом итем тразмам ${\rm Fig}$ ало, ${\rm Sin}$ ${\rm Constant}$ из это магом магом итем тразмам мачатальны уча тым метеры. ${\rm Gis}$ ${\rm Sin}$ ${\rm Constant}$ ${\rm Constant}$ или артомам мачатальны уча тым метеры. ${\rm Gis}$ ${\rm Sin}$ ${\rm Constant}$ ${\rm Co$

нем при дегидратации поверхности микрошероховатости, либо удаленем воды, блокирующей адсорбинонный центр Al₂O₃. В образуемых икротрещинах адосрбинониый потенциал повышен и изстермы азола и

отона идут выше, чем изотермы исходных образцов. Итак, степень дегидратации γ - Λl_2O_1 в интервале от 11.6 до 4.0 вес. l_2 оО не влияет на алеорбцию п-С_еН₁₄, но заметно повышает алеорбцяю «He, азота и даже аргона в начальной мономолькулярной области (до =0.4 для N_2 и $A_{\Gamma 1}$. Превышение адсорбции азога над адсорбцией артов начальной области объясняется большей энергией адоррбции азета о сравнению с эмергией аргона за счет дополнительной эмергия взаиодействия квадочноля азота с электрическим полем γ - Al_2O_5 . Квадруольный же момент аргона разен нутю. Качественно об энеогии адсорбии азота и аргона можно также судить по константе С уразнения БЭТ ривеленной в табл. 1. Для артона эта константа обычно меньше с и тетствующих значений для азота.

Адсорбируемость изученных паров на гидроокиси алиминая (бемите) ала вспедствие того, что бемит марактеривуется более рымлой рошетой, содержащей свозмущенных близким соседством друг с іпругм идр кондыные группы, чем у- $Al_2\mathrm{O}_1$ с более плотной учая вися атомов

меторода и алиминия, частичие или пелиготью изназилеванием.

выводы

1. Изучено теомическое превращение бемниа в ученись алюмиция апорбщиенным методом. Получены подребные отруктурные характернотных яти образцов с различным содержанием H₂O.

2. Вычислены абсолютные изотермы адсорбиии артона и азота туп -195° и n-CeH $_{19}$ и СeHe при 20° . Установлено, что бемит адоор пруст

уже, чем у-Al₂O₃.

3. Изменение концентрации гидроксильных групп в охиси а поминия казывается вличет на адоробшию бечаста и не влияет на адоробночеость н.гексана.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 10.VII.1959

JHTEPATYPA

I. Ю. А. Эльтеков. А. М. Рубивштейн и В. М. Акимов. Изв. АН СССР. Отд.

1. Ю. А. Эдьтеков. А. М. Рубинштейн в В. М. Акимов. Изб. АН СССР. Отд. ким. н. 1959, 2044.

2. В. Н. Древинт в Ю. А. Эдьтеков. Вакуумная микробюретка иля адоорбиновных исслеповины. Серия Передовой научие тех ический и по изволственный лыт. изд. ВИНИТИ. 1958.

3. Г. Воги. Анп. Phys. 69, 473 (1922).

4. В. Dodge, Н. Davies, J. Amer. Chem. Soc. 49, 610 (1927).

5. С. Ruff, Е. Foerster, Z. anorgan. Chem. 131, 321 (1923).

6. Г. R. Меуег, С. Ronge, Z. angew. Chem. 52, 637 (1939).

7. V. Daneš, Chem. Listy 49, 970 (1955).

8. С. D. L. Schreimer, F. Kembell. Trans. Furnday Soc. 49, 100 (1955).

9. Н. Еминет, S. Волившег, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1855 (1947).

М. L. Corrin, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4061 (1951).

2. М. N. Rhodin, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4345 (1950).

3. Е. В. Хранова, Диссертация, МГУ, 1959.

4. Х. В. Каселев. Се. Методы иссерозавия структов порисски и высоксименетевых тель, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 80.

8. Ю А.Эльтеков, Диссертация, МГУ, 1955. В. А.М. Рубив штейн. Ю. А.Эльтеков и К.М. Словецкая. Ж. физ. хамин

58, 310 (1959). A. M. P. V. B. R. B. T. C. A. P. B. B. C. R. B. K. H. C. R. B. G. R. A. H. CCCP. 122, 86 (1958). D. A.

1960, № 12

С. Н. ДАНИЛОВ

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ В ГРУППЕ α-ОКСИ- И α-ГАЛОГЕНОКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Доклад на общем собрании отделения химических наук Академии Наук СССР, Москва, 20 апреля 1960 г.

В литературе постоянно и уже давно обсуждаются механизмы хими. 🐫 ческих реакций органических соединений [1]. За последние 30 лет наукаобогатилась новыми методами изучения механизмов реакций, предложены общие механизмы для групп реакций на основе электронных представлений. Ранее, особенно в конце прошлого века. механизмы реакций органических веществ было принято рассматривать в свете гипотезы о ролн малоустойчивых промежуточных веществ, изомерных исходным или конечным продуктам реакции. Прибегали также часто к гипотезе нестойких молекулярных соединений (комплексов) между исходными веществами и реагентом. При оценке все еще несовершенных сведений о механизмах реакций и неослабляющего интереса к этой проблеме можно вспомнить высказывания о развитии наук величайшего вождя трудящихся и теннального ученого В. И. Ленина, 90-летию со дня рождения которого посвящена наша сессия Академии наук СССР. В своем основополагающем труде «Материализм и эмпириокритицизм», написанном в 1909 г., Владимир Ильич писал: «Следует рассуждать лиалектически... разбирать, каким образом из незнания является знание, каким образом неполное, неточное знание становится более полным и более точным» *. Хотя вопрос о механизмах реакций органических соединений находится на низких ступенях развития, будучи очень сложным, можно быть уверенным, что 🖪 будущем найдутся надежные способы для более полного выяснения механизмов реакций на основе новейших успехов химии и физики.

Особенный интерес представляют механизмы реакций одновременного окисления-восстановления. Эти реакции вссьма разнообразны и характерны для многих органических веществ, особенно для важнейших биохимических процессов. Реакции одновременного окисления-восстановления следует признать примерами ярко выраженного химического сродства у атомов углерода, водорода и других элементов к атомам кислорода. Выделение этих реакций в особую группу получило значительную опору в электронной трактовке явлений окисления-восстановления. В работах Данилова [2] различаются два вида реакций одновременного окисления-восстановления: реакции внутримолекулярного окисления-восстановления 11 межмолекулярного окисления-восстановления. При реакции внутримолекулярного окисления-восстановления наблюдается перераспределение или концентрирование атомов кислорода и водорода (и радикалов) в разных частях одной и той же молекулы. Реакции межмолекулярного окисления-восстановления протекают с изменением состава, вследствие присоединения щелочи, как при реакциях бензильной перегруппи-

ровки Канниццаро, или присоединения и отщепления воды.

^{*} В. И. Ленин, Собрание сочинений, Ин-т Маркса — Ленина, 1947, 14, стр. 91.

Фаворский рассмотрел и открыл среди других многих реакций важные реакции одновременного окисления-восстановления (изомеризацию кетоспиртов и др.), которые являются пеннейшим вкладом в химическую науку [3, 4]. Большое значение работ Фаворского необходимо отметить особенно в связи с исполнившейся 3 марта 1960 г. знаменательной датой столетия со дня рождения этого выдающегося химика, оказавшего существенное влияние на развитие некоторых разделов органической химии. Следует подчеркнуть, что за последние 15 лет, прошедших со времени смерти (8 августа 1945 г.) Фаворского, его научные открытия приобрелиеще большую известность в науке и более разнообразные приложения.

В докладе рассматриваются условия и пути прохождения реакций внутримолекулярного окисления-восстановления, именно механизмы оксикетонного и кислотного превращения галогено- и оксикарбонильных соединений, в том числе и сахаров.

Механизм оксикетонной перегруппировки оксикарбонильных соединений. Кетонное превращение альдегидов и кетонов [2], родственное оксикетонной изомеризации оксикарбонильных соединений, осуществляется под воздействием кислотного реагента (кислот, кислотногидролизующихся солей ртути, алюминия, цинка) или катализатора в гетерогенных условиях, а также температуры, вследствие подвижности атома водорода альдегидной группы, а также углеводородных остатков, находящихся у прикарбонильного и карбонильного атомов углерода. В случае оксикетонной перегруппировки оксикарбонильных соединений в кислотных и щелочных средах имеет также значение подвижность атомов водорода спиртовой и альдегидной групп, а также углеводородных остатков. В работах Данилова [5] и Венус-Даниловой [6] осуществлены синтезы и изомеризация алифатических и алициклических а-монооксиальдегидов в а-оксикетоны в слабокислотной и с меньшими выходами в щелочной среде (в последней легко идут и другие превращения). Открытая Фаворским с сотрудниками [4] изомеризация α -оксикетонов в простейшем случае (например, метилпропионилкарбинола в этилацетилкарбинол) характеризуется перемещением обоих атомов водорода от спиртовой группы к карбонильной. ${
m Y}$ ${
m lpha}$ -оксиальдегидов и ${
m lpha}$ -оксикетонов с третичной спиртовой группой наблюдается миграция и углеводородных остатков. У таких α-оксиальдегидов перемещаются атом водорода альдегидной группы к третичной спиртовой группе, а один углеводородный остаток — на освобожденное место. Более сложные перемещения свойственны а-оксиальдегидам с вторичной спиртовой группой. Эти перемещения можно иллюстрировать превращением бензилгликолевого альдегида в фенилацетилкарбинол, а не в метилбензоилкарбинол [7]. Таким образом при оксикетонной перегруппировке lpha-оксикарбонильных соединений происходит внутримолекулярное окисление-восстановление, иногда явное, но в ряде случаев в менее явной форме, что можно формулировать в терминах электронных представлений об окислительно-восстановительных процессах, как и при изомеризации альдегидов и кетонов в кетоны.

Окислительно-восстановительная перестройка молекулы характеризуется тем, что одна часть молекулы оказывается окисленной, для нее характерно едвижение электронов на кислород и углерод карбонильной группы. Другая часть молекулы оказывается более восстановленной, в нее перемещается атом водорода альдегидной группы или углеводородный остаток наиболее электроотрицательный (электроноакцепторный, электрофильный) из содержащихся в молекуле. Около карбонила располагается углеводородный остаток, наиболее электроположительный (электронодонорный группы — C_{13} , — $C_{2}H_{5}$, — C_{13} , цис- $C_{6}H_{11}$. У прикарбонильного углерода оказывается атом водорода, фенил — $C_{6}H_{5}$, именно группы более отрицательные (электроноакцепторные, электрофильные). Это подтверждается известными примерами изомеризации кетонов в кетоны и большинством

примеров альдегидо-кетонной перегруппировки [2]. При изомеризации некоторых альдегидов, из которых может образоваться два кетона, получаются иногда кетоны, способные к дальнейшей изомеризации, содержащие у карбонила электроноакцепторную группу, или смесь двух кетонов, если H_2SO_4 не вызывает их изомеризации. Например: метилдифенилуксусный альдегид в концентрированной серной кислоте образует метилдезоксибензоин [2], способный изомеризоваться при нагревании до 330° с хлористым цинком в метилбензгидрилкетон, тде рядом с карбонилом метильная группа.

Ряды радикалов по электроотрицательности и электроположительности или, как ранее выражались, по величине сродствоемкости были выведены Даниловым из электропроводности кислот при рассмотрении хода дегидратации а-гликолей и изомеризации альдегидов в кетоны, что опубликовано в его отчете 1915 г., а в 1926 г. в печати [8]. Как известно [9], эта же идея использования электропроводности кислот для суждения об электронных свойствах углеводородных остатков (их электроотрицательности) нашла отражение и у других авторов (Фальк, Льюис, Лукас). По Льюису и Лукасу, удаление электронов от а-углерода кислоты должно усиливать ионизацию атома водорода карбоксильной группы. При дегидратации а-гликолей, например, циклогексил-гидробензоина, получаются [2] в болсе мягких условиях преимущественно продукты с менее ярковыраженным внутримолекулярным окислением — восстановлением — циклогексилдифенилуксуксный альдегид и циклогексилдезоксибензоин, в меньшем количестве бензгидрилциклогексилкетон. По мере ожесточения условий (повышение концентрации кислоты) начинает преобладать, а при концентрированной серной кислоте является единственным продуктом именно бензгидрилциклогексилкетон, т. е. около карбонила располагаются радикалы электронодонорные, которые соответствуют менее сильной кислоте. При изомеризации альдегидов полиметиленового ряда ведущую роль играет природа цикла (получаются по опытам Венус-Даниловой [6] кетоны с 5-6-членными циклами).

Превращения α-монооксиальдегидов и монооксикетонов в оксикетоны также текут в направлении расположения непосредственно у карбонила углеводородных остатков СН3, С2Н5 и др. Фаворский отмечал, что карбонил стремится в кетонах и оксикетонах алифатического ряда к концу цепи с преимущественным образованием ацетила [2, 4]. Это заключение следует обобщить на ряды радикалов по электрофильности. При изомеризации α-оксикарбонильных соединений примыкает к карбонилу менее электроотрицательная углеводородная группа. К сожалению, до сих пор изучена изомеризация небольшого числа а-оксикетонов и особенно α-оксиальдегидов с разными заместителями. В циклических α-оксиальдегидах проявляются натяжение в циклах и свойство изомеризоваться в оксикетоны, причем спиртовая группа и карбонил оказываются в кольце. В монооксикарбонильных соединениях два реакционных центра различной степени окисленности, устойчивость которых зависит от электронных свойств примыкающих углеводородных остатков и атомов водорода, от сдвига электронного облака в одну часть молекулы — к карбонилу.

Оксикетонное превращение α -оксиальдегидов и α -оксикетонов имеет аналогию с давно открытой эпимеризацией моноз [14] по Лобри-де Брюину и Ван-Экенштейну в присутствии гидроокисей металлов (кальция, бария, свинца). Позже она была осуществлена и в кислотной среде. Реакция эпимеризации альдоз в кетозы и обратно (глюкозы и фруктозы) была разработана [10] впервые с значительно более высокими выходами без примеси маннозы (т. е. без перемещения атома водорода и гидроксила около второго атома углерода) Даниловым, Венус-Даниловой и Шантаровичем при нагревании монозы в сухих пиридине и хинолине. Примечательно, что в водном пиридине идет, кроме обратимого превращения d-глюкозы в d-фруктозу также образование маннозы, которая обыч-

но получается при эпимеризации *d*-глюкозы в присутствии гидроокисей металлов. В случае биоз (мальтозы) органические основания уже не вызывают эпимеризации, а лишь аномерные превращения [11]. Превращение соксиальдегидной группировки в оксикетонную описано [12] в группе стероидов именно при нагревании в пиридине. В этих же условиях дифенилгликолевый альдегид не образует бензоина [5]. Все это указывает на большую специфичность действия реагентов в группе оксикарбонильных соединений, Лобри-де-Брюин и Ван-Экенштейн предположили, что эпимеризация *d*-глюкозы происходит через кольчатую форму с этиленоксидным кольцом, до сих пор неописанную для моноз, т. е. через с-спиртоокисное соединение. Тогда же и независимо Фаворский [3] объяснил кислотное превращение монохлоркетонов в кислоты через с-спиртоокиси, а позднее также истолковал изомеризацию с-оксикетонов [4]. Известно, что с-спиртоокиси могут быть получены [13] в виде метоксильных производных (с-метоксиокисей).

Так как схемы промежуточных изомерных соединений записываются в соответствии с теорией строения Бутлерова, то независимо от того, действительно ли они возникают или только предполагаются в реакционной среде, можно, пользуясь ими, предвидеть возможные направления реакции. Спиртоокисные соединения, как промежуточные по Фаворскому, были применены [5] с успехом для предсказания оксикетонного и кислотного превращения lpha-оксиальдегидов (Данилов). Однако дальнейшие исследования показали недостаточность схемы через промежуточно возникающие lpha-спиртоокиси для изображения механизма оксикетонного превращения а-аксиальдегидов. Из а-оксиальдегидов с вторичной спиртовой группой были получены изомерные α-оксикетоны также с вторичной (фенилацетилкарбинол из бензилгликолевого альдегида), но не первичной спиртовой группой, чего следовало ожидать по lpha-спиртоокисной схеме [7]. Оксикетоны с первичной спиртовой группой не изомеризуются [14] в кетоспирты с вторичной спиртовой группой, более реакционноспособные (инициирование полимеризации, полярограммы). Превращения а-оксиальдегидов с вторичными спиртовыми группами можно представить сложной схемой через эндиол с дальнейшей аллильной перегруппировкой спирта этиленового ряда. Таким приемом можно ваписать образование метильной группы при изомеризации α-оксиизомасляного, α-оксиэнантового, бензилгликолевого альдегидов. Эпимеризацию моноз иногда представляют через предположительно возникающие промежуточно эндиолы за счет карбонильной группы и рядом стоящей спиртовой группы. Таким же образом были объяснены взаимоотношения между оксикетонами — метилбензоилкарбинолом и фенилацетилкарбинолом Фаворским и Темниковой [15], хотя здесь можно применить и α-спиртоокисную схему. Образование эндиолов может быть осуществлено для некоторых оксикарбонильных соединений, но для оксикетонов и оксиальдегидов с третичными спиртовыми группами эти схемы неприменимы. У а-оксиальдегидов с вторичными спиртовыми группами **и** lpha-спиртоокисная и эндиольная схемы не дают указания в ходе превращения в α-оксикетоны. Вовсе нет оснований для принятия в качестве промежуточных соединений при эпимеризации моноз димеров типа ацеталя, до сих пор никем не полученных для моноз [16].

Принято изображать [17] изомеризацию альдегидов и кетонов в кетоны, α-оксиальдегидов и α-оксикетонов в α-оксикетоны по типу пинаколиновой и ретропинаколиновой перегруппировок. Эта схема привлекательна своей общностью и привлечением электронных воззрений для объяснения таких изомеризаций, при которых происходит перестройка утлеродного скелета. Однако, в этих схемах природа реагирующей моле-

кулы и реагента как бы обезличивается.

Можно полагать, что в оксикарбонильных соединениях проявляются водородные связи, возникновение которых можно признать за начало окислительно-восстановительного превращения. Сами водородные связи представляют пример одновременного окисления-восстановления. Подвижность атомов водорода и углеводородных остатков обусловлена активирующим действием реагента (кислоты и щелочи) в комплексе, образуемом реагентом с оксикарбонильными соединениями. При перестройке молекул оксикарбонильных соединений явление остается внутримолекулярным, ионы и радикалы не обособляются, в соответствии с высказываниями Лоури [18]. Опыты с мечеными атомами водорода и кислорода, входящими в реагирующую молекулу и в реагент, возможно могут выяснить, участвует ли кислота и основание своими ионами в составе образующихся веществ, обмениваются ли атомы водорода и гидроксила карбонильного соединения с этими ионами. Можно утверждать, что реакционные центры — спиртовая группа или карбонил или обе вместе участвуют в образовании комплекса с реагентом.

Оксикетонная перегруппировка имеет прямое отношение к реакциям замещения галогенатома в галогенкарбонильных соединениях на гидроксил или сложно-эфирную группу. Галогенкарбонильные соединения, имея галогенатом в роли второго реакционного центра, могут превращаться в оксикарбонильные соединения без перестройки молекулы, вследствие прямого замещения галогенатома на гидроксил, или же с изомеризацией, причем образуется изомерное оксикарбонильное соединение.

Повышенная реакционная способность галогенатома по сравнению е гидроксилом подтверждается болсе легкой изомеризацией при гидролизе галогенкарбонильного соединения, чем непосредственная изомеризация оксикарбонильного соединения. Так, кетоспирт с первичной спиртовой группой не изомеризуется в другой кетоспирт, но из хлоркетона, содержащего хлор в первичной спиртовой группе, именно из 1-хлорбутанон-2 в присутствии гидроокиси свинца или окиси серебра в сильно щелочной среде при комнатной температуре было получено два изомерных кетоспирта — метилацетилкарбинол и пропионилкарбинол [14]. Это указывает, что в некоторых специфических условиях кетоспирты с первичными спиртовыми группами все-таки могут непосредственно изомеризоваться в кетоспирт с вторичными спиртовыми группами. Превращения а-галогенокетонов, отвечающих оксикетонам с вторичными и третичными спиртовыми группами, в изомерные оксикетоны впервые были описаны [4] Фаворским и его сотрудниками.

Кислотное превращение α-окси- и α-галогенокарбонильных соединений. Уже давно известна сахариновая перегруппировка альдоз и кетоз, что является типичной реакцией внутримолекулярного окисления-восстановления. Воспроизведена впервые [19] сахариновая (кислотная) перегруппировка и для α-монооксиальдегидов, алифатических и циклических, содержащих третичную спиртовую группу, в присутствии гидроокисей свинца и меди (Данилов, Венус-Данилова). Так α-оксинзомасляный альдегид изомеризуется в изомасляную кислоту. Для α-монооксикетонов и для α-оксиальдегидов с вторичной спиртовой группой такая ре-

акция до сих пор не обнаружена.

Для механизма образования сахариновых кислот из моноз предложено несколько схем, достаточно сложных и неподтвержденных прямыми опытами, например по Нефу и Избеллу [20]. Предположительно реакция осуществляется через ряд промежуточных стадий, в конечном итоге по типу бензильной перегруппировки. Вероятно, кислотное превращение моноз, в том числе и кетоз, совершается по тому же механизму, как и превращение в кислоты а-оксиальдегилов. Несмотря на большую литературу вопрос о механизме сахариновой перегруппировки остается невыясненным. Перегруппировка в основном сводится к перемещению в а- и в-положения гидроксильных групп и образованию карбоксила. Кислотное превращение а-монооксиальдегидов проходит с наибольшими выходами при специфическом действии гидроокисей свинца и меди в присутствии или отсутствие едкой щелочи. Опыты показали, что в присут-

ствии голько едкой щелочи α-оксинзомасляный альдегил превращается по реакции Канинццаро в изобутиленгликоль и в оксинзомасляную кислоту. Достаточно внести в эту среду гидроокись свинца, как реакция направляется с хорошим выходом в сторону образования изомаеляной кислоты. Следует отметить, что активно действующая гидроокись свинца, а также и гидроокись меди, легко сочетающиеся с щелочными агентами в изюмбиты и аммиакаты, могут выступать го как ицелочные, то как кислотные агенты. Эта особенность указанных гидроокисей вероятно имеет особое значение в окислительно-восстановительном превращении окси-альдегидов в кислоты и в частичном образовании при этом ц-оксикетона:

Можно по разному записать взаимодействие гидроокисей свинца, меди и илюмбита натрия с молекудами α-оксиальдегида; 1) гидроокись рыхло присоединяется к альдегидной группе, не образуя сколько-инбудь устойчивых соединений, причем вытесняется атом водорода, а гидроксил молекулы оксиальдегида перемещается к карбонилу с образованием соли кислоты; 2) гидроокись присоединяется к гидроксилу необязательно с образованием алкоголята, как записывалось нами ранее [19], а эта комилексиам группа перемещается к альдегидной, вытесняя атом водорода. Гидроокись металла, образуя пеустойчивый комилекс, оказывает существенное влияние да подвижность гидроксила третичной спиртовой группы и водорода альдегидной группы, причем проявляется взаимное влияние утлеводородых групп, связанных с врикарбонильными атомами утлерода. Не может не сказаться электронная характеристика молекулы в статическом и особенно в ее динамическом состоянии и электронная характеристика гидроокисей металлов [19].

С сахариновой перегруппировкой моноз и а-оксиальдегидов имеет большое сходство кислотное превращение моногалогенкарбонильных соединений, хотя механизмы этих реакций должны отличаться из-за специфических свойств галогенатома. Большую известность, особению в последние годы, приобрела в связи с ее ролью в химии стерондов перегруппировка Фаворского — кислотное превращение алифатических и алициклических а-галогенокетонов [3]. Первым примером кислотного превращения галогеноальдегидов явилось превращение хлораля в дихлорускусную кислоту при действии цианистого калия (Валлах). Еще ранеебыло кратко отмечено (Момене) такое же превращение хлораля в призеутствии окиси серебра. Но это указание Валлах и Фаворский [3] признами соминтельным. Они считали обязательным, чтобы реагент присоединялся к карбонилу, что было хорошо известно в отношении цианистого калия.

На ряде примеров Даниловым и Венус-Даниловой [7] было показано, что α-галогеноальдегиды образуют с почти количественными выходами кислоты, именно при воздействин тидроокисей серебра и свинца, готда. как при нагревании с углекислым барием происходит почти исключительно замещение атома галогена на гидроксильную группу. При нагревании с гидроокисью свища 2-галогенальдозы превращаются в дезоновые (ортосахариновые) кислоты [21]. В первой работе Данилова [5] по изомеризации α-оксиальдегидов был представлен механизм кислотногопревращения α-окси- и α-галогеноальдегидов через α-спиртоокией, по Фаворскому. Было указано, что образование энантовой кислоты из бромэнантового альдегида, наблюденное Киррманиом [22], следует понимать не как результат равновесня между α-бромальдегидами и бром-, ангидридами кислот, как считал этот автор в своей тогда только что появившейся статье. Правильнее, что при этом происходит превращение, аналогичное кислотному превращению галогенокетонов по реакции Фаворекого. Впоследствии Киррмани объясиил это превращение через кетен.

Механизм реакций Фаворского кислотного превращения а-галогенокетонов широко обсуждается в литературе. Для механизмов реакцийкислотного превращения а-галогенокарбонильных соединений средимногих ехем наиболее широко обсуждаются схемы; 1) через а-спирто-

окиси, которые могут существовать в щелочной среде; 2) через кетены, образование которых в рассматриваемых нами условиях не доказано. Через α-спиртоокиси можно представить превращение большинства lpha-оксикетонов и lpha-оксиальдегидов, но не все случаи таких реакций укладываются в α-спиртоокисную схему. Например, при кислотном превращении 1-хлор-1-фенилпропанона-2 образуется гидрокоричная кислота, а α-спиртоокисная схема предсказывает возникновение метилфенилуксусной кислоты. Через кетены можно представить превращение в кислоты а-галогеноальдегидов, но для кислотного превращения а-галогенокетонов эта схема или вовсе неприложима (для третичных и первичных а-галогенокетонов) или мыслима с большими усложнениями (для вторичных галогенокетонов). Например, образование масляной кислоты из 1 хлор/бутанон-2 и гидрокоричной из 1-хлор-3-фенилпропанона-2 нельзя объяснять через промежуточное образование кетена. Из предложенных в последнее время механизмов для кислотного превращения а-галогенокетонов интересна электронная трактовка реакции Фаворского, называемая бензильной схемой, причем отмечается роль щелочи [23]. Перегруппировка а-галогенокарбонильных соединений проходит, видимо, в момент отщепления галогеноатома реагентом в комплексе, образованном карбонильным соединением и реагентом путем присоединения гидроокиси металла к карбонилу с перемещением атома водорода или радикала к прикарбонильному атому углерода. В литературе по взаимодействию α-галогенокетонов с щелочными агентами есть высказывания [24], что оно начинается с углеродного атома карбонильной группы и обусловлено сопряжением п-связей с возникающей С-ОН связью и нарушающейся С—Gal-связью. Полагают, что уходящий галогеноатом и вступающий заместитель связаны одновременно с двумя углеродными атомами, как с тем, при котором находился галогенатом, так и с углеродом карбонильной группы. Вопрос о промежуточных комплексах еще ждет подробного изучения.

Некоторое новое освещение реакций сахариновой перегруппировки и кислотного превращения α-галогенокарбонильных соединений дает недавняя работа Данилова, Аникеевой и Лопатенок [25]. Из нее следует, что в галогенокарбонильных соединениях главное направление реакции обусловливается местоположением галогенатома и что в α-оксикарбонильных соединениях, кроме первого реакционного центра — карбонильной группы вторым реакционным центром служат гидроксилы в α- и особенно в β-положениях. При действии гидроокиси свинца на αхлор замещенный глицериновый альдегид (2-хлор-3-оксипропаналь) в-оксипропионовая кислота, легко превращающаяся образуется акриловую кислоту. Из глицеринового альдегида в тех же условиях была получена молочная (α-оксипропионовая) кислота. Так как в щелочной среде возможно существование α- и β-спиртоокисей в случае галогено- и полиоксикарбонильных соединений, то превращение 2-хлор-3-оксипропаналя записано через а-спиртоокись, а превращение глицеринового альдегида при воздействии гидроокиси свинца в молочную кислоту — через в-спиртоокись. Полагая, что в монозах карбонильная труппа оказывает сильное индукционное влияние на α- и β-спиртовые группы, был представлен механизм образования из моноз сахариновых кислот в зависимости от строения их через α- и β-спиртоокиси, что является более наглядными и более вероятными схемами, чем обычно принимаемые по Нефу и Избеллу [20]. Можно думать, что в зависимости от влияния карбонильной группы и стереохимии спиртовых групп в монозах степень подвижности гидроксильных групп, способность спиртовых групп моноз к дегидрированию и окислению фелинговой жидкостью и пр. должны быть различными. Вероятно индукционное влияние карбонильной группы или кольчатой (пиранозной, фуранозной) группировки способствует большей подвижности гидроксилов вторичных спиртовых группу моноз, чем у а-монооксиальдегидов с вторичными спиртовыми

группами, песпособных к сахариновой перегруппировке в отличие от

соответствующих им а-галогеноальдегидов.

Следует отметить специфическое действие гидроокисей свинца, серебра и меди при кислотном превращении окси- и галогенокарбонильных соединений, что вероятно связано с способностью их к комплексообразованию и присущими им одновременно, особенно в присутствии щелочи, основным и кислотным свойствам; вызвано электронными оболочками и ядрами их атомов. Кислотное превращение lpha-галогено- и lphaоксикарбонильных соединений проходит в условиях псевдогомогенного катализа в соответствии с взглядами Семенова и его сотрудников [26]. Ими было указано на то, что механизмы реакций, протекающих гетерогенно в полимолекулярной адсорбционной пленке, аналогичен механизму гомогенных каталитических реакций. Безусловно подтверждается изомеризацией альдегидов в кетоны в присутствии ртутных и других солей и ролью гидроокисей металлов в превращениях галог-но- и оксикарбонильных соединений, что каталитическая активность солей и гидроокисей металлов связана с комплексообразованием. Кобозев [?7] также подчеркивает, хотя на основе других теоретических соображений и экспериментов, роль комплексов, при условии большой неустойчивости этих комплексов, вводя понятие об аггравации. Кислотно-щелочно-солевой катализ играет существенную роль в реакциях одновременного окисления-восстановления [28].

-Для выяснения механизмов реакций органических соединений нужна большая целеустремленная работа химиков-органиков и физико-химиков с широким привлечением кинетических исследований и новейших методов

физики, что явится задачей будущих исследований.

выводы

1. При изомеризации карбонильных и оксикарбонильных соединений, относящейся к реакциям внутримолекулярного окисления-востановления, около карбонила располагается углеводородная наиболее электроположительная группа, а у прикарбонильного углерода — наиболее электроотрицательная группа.

2. Объяснение механизмов реакций в свете гипотезы о роли нестойких промежуточных продуктов встречается с противоречиями. Главное значение имеет подвижность атомов водорода и углеводородных групп под влиянием соседних групп и реагента; перегруппировка совершается

внутримолекулярно.

3. Обнаружено специфическое действие гидроожисей свинца и меди при кислотном превращении α-окиси- и α-галогеноальдегидов и моноз,

и ртутных солей при альдегидокетонной перегруппировке.

4. Кислотное превращение глицеринового альдегида в присутствии гидроокиси свинца в молочную кислоту можно представить через β-спиртоокись, а превращение 2-хлор-3-оксипропаналя в β-оксипропионовую кислоту — через α-спиртоокись. Сахариновая перегруппировка моноз осуществляется вследствие подвижности гидроксильных групп через α- и β-спиртоокиси.

Институт высокомолекулярных соединений Академии наук СССР Поступило 29.IX.1960

ЛИТЕРАТУРА

- С. Н. Данилов, Вестник ЛГУ, химия, № 12, 93 (1952).
 С. Н. Данилов, Молекулярные перегруппировки и внутримолекулярное окисление восстановление, Ремеос, кн. 4, 1956, стр. 159—319, Сб. Вопросы теории строения органических соединений, ЛГУ., 1960, стр. 40.
 А. Е. Фаворский Исследования изомерных превращений в рядах карбонильных
 - соединений, охлоренных спиртов и галоидозамещенных окисей. Докт. диссертация, СПБ, 1895.

- 4. А.Е. Фаворский, Ж. русск. хим. о-ва 60, 369 (1928). 5. С. Н. Данилов, Ж. русск. хим. о-ва, 59, 1108 (1927). 6. Э. Д. Венус Данилова. Ж. общ. химии 6, 1784 (1936). 7. С. Н. Данилов и Э. Д. Венус Данилова, Ж. русск. хим. о-ва 62, 1697 (1930); 61, 1661 (1929)

8. С. Н. Данилов. Отчет ЛГУ, 1915; Ж. русск. хим. о-ва 58, 149 (1926).

А. Ремик, Электр. представления в органической химии, 1950, стр. 35, 44, 469. С. Н. Данилов, Э. Д. Венус - Дапилова и П. С. Шантарович, Ж. русск. хим. о-ва 62, 1377 (1930).
 С. Н. Данилов и П. Т. Пастухов, Ж. общ. химии 6, 924 (1496).

- 12. Т. Reichstein, J. von Euw, Helv. chim. Acta, 23, 1258 (1940); 23, 1258 (1940). 13. Т.И. Темникова и Е. Н. Кропачева, Ж. общ. химии 22, 1150 (1952). 14. С. Н. Данилов и П. С. Тихомирова Сидорова, Ж. общ. химии 18, 1956 (1948); 24, 455, 458 (1954). 15. А.Е. Фаворский и Т.И.Темникова, Ж. общ. химии 4, 745 (1934). 16. Н. Fredenhagen, К. Вопhoeffer, Z. phys. Chem. A. 181, 392 (1938). 17. С. Ингольд, Структура и механизм химических реакций, ИЛ., 1959, стр. 389.

18. Т. Lowry, J. Chem. Soc. 1927 2554 19. С. Н. Данилови Э. Д. Венус - Данилова, Ж. общ. химии 3, 559 (1933).

20. J. Sowden, Adv. Carboh. Chem. 12, 35 (1957).

- 21. С. Н. Данилов и А. М. Гахокидзе, Ж. общ. химии 6, 708 (1936). 22. А. Кіггтапп, Compt. rend 184, 1463 (1927); Ann. chimie (10), 11, 223 (1929). 23. В. Теhoubar, Bull. Soc. chim. France 10, 1363 (1955). 24. R. Bartlett, E. Trachtenberg, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5808 (1958). 25. С. Н. Данилов, А. Н. Аникеева и А. А. Лопатёнок, Ж. общ. химии, 30, 717 (1960)
- 26. В. И. Гольдарский, Н. Н. Семенов и Н. М. Чирков, Докл. АН СССР 52. 783 (1946). 27. Н. И Кобозев., Ж. физ. химии **21**, 65 (1947). 28. С. Н. Данилог, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, **6**, 309 (1949).

И З В Е С Т И Я А К А Д Е М И И Н А У К С С С Р О Т Д Е Л Е Н И Е Х И М И Ч Е С К И Х Н А У К

1960, No 12

А. Е. АРБУЗОВ, В. М. ЗОРОАСТРОВА и Т. Н. МЯСОЕДОВА

О СМЕШАННЫХ ЭФИРАХ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ С ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ *d*-ВИННОЙ КИСЛОТЫ

При действии этплового эфира *d*-винной кислоты на хлорангидриды Меншуткина в присутствии оснований нами получены смешанные эфиры фосфористой кислоты: метиловый, этиловый, и пропиловый, н бутиловый аллиловый (табл. 1). Изучены некоторые их свойства [1, 2].

Таблица 1

				; M	R	20	20
Формула	Т. кнп. °С р (мм рт. ст.)	d ₀ ²⁰	n ²⁰	найде-	вычис-	[α] ²⁰ без рас- творителя	[а] ²⁰ в растворе бензола*
COOC ₂ H ₅ CHO P—OCH ₃ COOC ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	129—130 (2,5)	1,2439	1,4525	57,74	57,93	96,47°	80,88°
CHO P—OC ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	132—133 (2)	1,2036	1,4500	62,70	62,55	95,85°	77,93°
CHO P—OC ₃ H ₇ -n CHO COOC ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	137—138 (3,5)	1,1745	1,4505	67,36	67,27	93,65°	—75,9°
CHO P—OC ₄ H ₉ -n CHO COOC ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	143,5—144 (1—1,5)	1,1511	1,4500	71,94	71,88	89,18°	73,05°
CHO CHO P—OC ₃ H ₅ COOC ₂ H ₅	136—137 (1,5)	1,2003	1,4600	66,66	66,70	91,72°	—74,8°

^{*} Для определения вращения были взяты ~20%-ные растворы.

Все полученные соединения оптически активны и имеют левое вращение; по внешнему виду представляют собой густые бесцветные жидкости со слабым специфическим запахом. Как соединения с трехвалентным атомом фосфора смешанные эфиры фосфористой кислоты с этиловым эфиром *d*-винной кислоты реагируют с одногалоидными солями меди с саморазогреванием, образуя при этом густые некристаллизующиеся сиролы. Подобно изученным ранее эфирам фосфористой кислоты синтезированные нами соединения присоединяют серу с образованием соответствующих эфиров тиофосфорной кислоты.

Нами получены следующие циклические эфиры тиофосфорной кисло-

ты (табл. 2).

Таблица 2

				М	R	
Формула	Т. кип. °С р (мм рт. ст.)	d ₀ ²⁰	n_D^{20}	найде-	вычис- лено	[a] ^{20*}
COOC ₂ H ₅						
CHO_S	163164 (44,5)	1,3048	1,4695	63,51	64,35	56,6°
CHO CH3						
COOC ₂ H ₅						
COOC ₂ H ₅	450 400 (0.5)	4 9000	4 (000	00.00	60.05	
CHO S CHO OC ₂ H ₅	159—160 (3,5)	1,2003	1,4680	68,82	08,97	-3/, 1°
COOC ₂ H ₅						
COOC ₂ H ₅						
CHOS	158—160 (1,5—2)	1,228∠	1,4685	73,83	73,58	-38,43°
CHO CG3H7n						
COOC₂H₅						
COOC₂H₅ CHO√ ∠S	177—178 (3,5)	1 2060	1 4600	70 50	72 40	36,74°
CHO P OC ₄ H ₉ -n	111-110 (5,0)	1,2000	1,4000	10,00	10,10	
COOC ₂ H ₅						
COOC ₂ H ₅						
CHO_p/S	170—172 (2)	1,2670	1,4723	71,69	73,11	38,7°
CHO OC ₃ H ₅						
ĊOOC₂H₅						

^{*} Вращение определялось без растворителя в кювете 5 $\it cm$ длиной, 2,5 $\it mm$ диаметром.

Полученные циклические эфиры фосфористой кислоты с галоидными алкилами и ацилами реагируют сложно. Так, при взаимодействии этилового эфира с йодистым этилом (нагревание при 150° в течение 7 час.) удалось выделить и идентифицировать этиловый эфир фумаровой кислоты. При взаимодействии метилового эфира с йодистым метилом при 80—

85° был также выделен в небольшом количестве этиловый эфир фумаровой кислоты и, кроме того, небольшое количество продукта изомеризации взятого з реакцию смешанного метилового эфира фосфористой кислоты (продукт нечистый). Основная часть продуктов реакции циклических этилового и метилового эфиров фосфористой кислоты с галоидными алкилами не перегонялась без разложения и представляла собой густую заполимеризовавшуюся массу, скрашенную в темно-желтый или коричнезый цвет. Во всех других случаях индивидуальных веществ выделить не удалось.

В реакциях с тоифенилбромметаном эфиры образуют кристаллические продукты, содержащие галонд. В чистем виде зыделено два продукта: продукт реакции смешанного циклического этилового эфира фосфористей кислоты с (C₆H₅)₃CBr, т. пл. 162—163°, и продукт реакции и проинлового эфира фосферистой кислогы с (C₃H₅) CBr, г. пл. 145.5—147°. При омылении последнего соляной кислотой (1:1) выделена трифенилметилфосфиновая кислота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

COOC₂H₅

Синтез метилового эфира

 $^{
m CHO}$ P—OCH $_{
m S}$. Исходный этиловый эфир d-вин-

ной кислоты был получен этерификацией d-винной кислоты ([x]_C20%-ного водного раствора d-винной кислоты — 12.4°); его константы: т. кип. 126— $127^{\circ} (2 \text{ м.м.}); n_D^{\circ} 1,4445; [x]_D = 9.56.$ Литературные данные: т. кип. 137°

 $(5 \text{ мм}); 148^{\circ} (9 \text{ мм}); n_D^{\text{ab}} 1.4445; [\alpha]_D + 9.30^{\circ}.$

К смеси 86,5 г этилозого эфира д-винной кислогы, 83,67 г триэтиламина и 550 мл абсолютного эфира по каплям в течение 1 часа прибавлялось 55 г метилового хлорангидрида Меншуткина, наполовину разбавленного абсолютным эфиром. По окончании реакции отфильтровывался солянокислый гриэтиламии и промывался несколько раз эфиром. Фильтрат подвергался фракционирозанной перегонке. В результате трехкратной перегонки в вакууме получена бесцветная маслянистая жидкость с неприятным запахом с т. кип. $129-130^{\circ}$ (2,5 мм) в количестве 60,2 г. или 54,7% от теорет.: $d_0^{20}1,2439$; $n_0^{20}1,4525$; найдено MR 57,74, вычислено MR 57,93; [x] = 96,47. Найдено: Р 11,73; 11,77%. С. Н₁₅О-Р. Вычислено: Р 11,64%. COOC 3H5

СНО Р-ОС₂Н₅. К раствору 41,8 г этилового эфира Синтез этилового эфира

COOC₂H₅

d-винной кислоты и 31,6 г сухого пиридина в 200 мл абсолютного эфира при охлаждении снегом с солью по каплям прибавлялся этиловый хлорангидрид Меншуткина 29.1 г (1 M на 1 M эфира d-винной кислоты). Выпавший осадок солянохислого пиридина отфильтрозывался, а фильтрат перегонялся в вакууме. После трехкратной перегонки из колбы Арбузоза потучено 37.5 г (~ 85% от теорет.) сесцветной жидкости, более подвижной, чем предыдущий эфир, т. кип. $132-133^{\circ}(2$ мм); $d_0^{20}1,2036;$ $n_D^{20}1,4500;$ найдено MR 62,70; вычислено MR 62,55; $[\alpha]^{20}$ — 95,85. Вещество реагирует с СиЈ с позышением температуры, образуя густой сироп. Найдено: Р 11,28%. СтоНтоОгР. Вычислено: Р 11,06%.

Синтез н.пропилового эфира

СНО Р—OC₃H₇-n. В охлажденную **снегом** с СНО СООС₂H₅

солью смесь $102\ e$ этилозого эфира d-винной кислоты, $77,1\ e$ сухого пиридина и $300\ мл$ абсолютного эфира прибавлялось по каплям $78,1\ e$ хлорангидрида н.пропилфосфористой кислоты в течение 1,5 час. После внесения всего хлорангидрида реакционная смесь перемешивалась 0,5 часа. Хлоргидрат пиридина отфильтровывался, а фильтрат дважды разгонялся в вакууме из колбы Арбузова. Получено $102,3\ e$ (71,3%) от теорет.) бесцветной маслянистой жидкости с т. кип. $137-138^\circ(3,5\ мл)$; $d_0^{20}1,1745;\ n_D^{20}1,4505;$ найдено MR 67,36; вычислено MR $67,27;\ [α]_D^{20}-93,65^\circ$ Взаимодействует с СиЈ с образованием густого сиропа. Найдено Р 10,66; 10,69%. С $_{11}$ Н $_{19}$ О $_{7}$ Р. Вычислено; Р 10,53%. Молекулярный вес, определенный методом криоскопии в бензоле, 291,4; вычисленный — 294,15.

COOC₂H₅

Синтез н.бутилового эфира

СНО P— OC_4H_9 -n, K раствору $33\ \varepsilon$ этилового

 ${}^{\circ}$ СООС $_2$ Н $_5$ эфира d-винной кислоты и 31,9 ϵ триэтиламина в 200 m абсолютного эфира при охлаждении снегом с солью прибавлялось 26,8 ϵ хлорангидрида н. бутилсфосфористой кислоты. После обычной обработки продуктов реакции было получено 31 ϵ густой бесцветной жидкости со слабым запахом бутилозого спирта (63,7% от теорет.) с т. кип. 143,5— 144° (1,5—1 m); d_0^{20} 1,1511; n_0^{20} 1,4500; найдено MR 71,94; вычислено MR 71,88; [α] $_0^{20}$ — $89,18^\circ$. Реагирует с одногалоидными солями меди. Найдено: Р 9,92%. C_{12} Н $_{21}$ О $_{7}$ Р. Вычислено: Р 10,05%.

COOC₂H₅

Синтез аллилового эфира

СНО P— OC_3H_6 . Смешанный аллиловый эфир был $COOC_2H_5$

получен аналогично предыдущим эфирам фосфористой кислоты. В реакцию взято: 50,9 e этилозого эфира d-винной кислоты, 38,7 e хлорангидрида аллилфосфористой кислоты и 49,2 e триэтиламина. Получено 37,2 e (51,8% от теорет.) продукта с т. кип. $136-137^{\circ}(1,5$ мм); $d_0^{20}1,2003$; $n_0^{20}1,4600$; найдено MR 66,66; вычислено MR 66,70; [α] $_D^{20}-91,72^{\circ}$. По внешнему виду полученный эфир напоминает вышеописанные; обладает своеобразным запахом аллильных соединений. Найдено: P 10,60; 10,57%. $C_{11}H_{17}O_7P$. Вычислено: P 10,5%.

Опыты по изомеризации эфиров
$$\begin{array}{c} COOC_2H_5\\ CHO\\ CHO\\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Действие бромистого этила на

СНО Р—ОС₂Н₅ при 100°. 15,4 ε этилового СНО Н₅

эфира и 6 г бромистого этила (1 M на 1 M) нагревались в запаянной трубке при 100° в течение 10 час. Объем смеси после нагревания не изменился. От смеси отогнано $3.5 \, \epsilon$ бромистого этила (т. кип. $38-41^{\circ}$). Остаток бромистого этила был удален в вакууме. Вес оставшейся массы \sim 16 г. Перегонка в вакууме дала: фракция I, т. кип. 110-126° (3 мм); 0,5 г; $n_D^{20}1,4430$; фракция II, т. кип. $126-129^{\circ}$ (3 мм); 12ε ; $n_D^{20}1,4502$. Таким образом, в этих услозиях реакция не прошла.

COOC₂H₅ СНО Р—ОС₂Н₅ при 100 и 150°.: 16 г этило-Действие йодистого этила на COOC₂H₅

вого эфира форфористой кислоты и $12\,arepsilon$ йодистого этила нагревались при 100° в запаянной трубке 10 час. Изменения объема смеси не наблюдалось. Содержимое трубки оставалось бесцветным. Реакция счита пась незаконченной.

Эти же количества реагентоз нагревались при 150° в течение 7 час. После нагревания смесь была слегка охращена в цвет йода; объем ее немного увеличился. При нагрезании на водяной бане было отогнано 4 г $\mathbb{C}_2 \mathbb{H}_5 \mathbb{J}$, в неботьшом вакууме удалено еще 4,5 г $\mathbb{C}_2 \mathbb{H}_5 \mathbb{J}$.

Остаток перегонялся в вакууме 4 -5 мм. Получены две фракции: фракдия І, т. кип. $84-85^{\circ}$ (4,5-5 мм); n_D^{20} 1,4393; фракция ІІ, т. кип. 85° $(4,5-5 \text{ мм}); n_D^{20}1,4385,$ всего 5,52. При дальнейшем нагревании колбы произошло сильное разложение, давление упало до 12 мм. В колбе осталась очень густая прозрачная темно-желтая жидкость. Вторичная перегонка фракции I и II дала: фракцию I, т. кип. 63,5—65,5° (2,5 мм); 0,5 г; $n_D^{20}1,4380$ и фракцию II, т. кип. $65,5-66,5^{\circ}(2,5\ мм)$ 4,6 ε ; $n_D^{20}1,4390$; $d_0^{20}1,0523.$

Бесцветная подвижная жидкость с приятным слабым запахом; фосфора не содержит. Найдено; С 55,52; 55,46; Н 7,13; 7,11%. С₈Н₁₂О₄. Вычислено: С 55,78; Н 7,02%. Молекулярный вес, определенный криоскопичес-

ки в растворе бензола, 163,6.

Таким образом, в результате реакции получен эфир фумарозой кислоты. Литературные данные для эфира фумаровой кислогы; т. кип. 98—99°

 $(14 \text{ мм}); n_D^{20}1,4410; d_0^{20}1,0535;$ мол. вес 172,06.

Омыление продукта с т. кип. 65,5—66,5° (2,5 мм). 0,5 г вещества и 10 мл HCl (1:1) нагревались с обратным холодильником в течение 2 час. Выпавший осадок был огфильтрозан и перекристаллизозан из горячей воды (с активирозанным углем). Получены призмы $0,4\;arepsilon$; температура плавления в запаянном капилляре $\sim 240^\circ$; в металлическом блоке кристаллы плавились $\sim 260-270^\circ$. Литературные данные для фумарозой кислоты — т. пл. $\sim 286^{\circ}$ в запаянном капилляре.

Получение метилового эфира фумаровой кислоты. 0,4 г вещества, полученного при омылении эфира, растворялись в 10 мл абсолютного метилозого спирта. В раствор был пропущен до насыщения сухой хлорозодород. Содержимое пробирки вскоре затвердело. Отфильтровано 0,2 г кристаллоз с т. пл. $105{-}107^\circ$ (из метилового спирта). Литературные данные для метилозого эфира фумарозой кислоты — т. пл. $105-107^\circ$.

Получение диамида фумаровой кислоты. 1г продукта с т. пл. $65.5 - 66.5^{\circ}$ (2.5 мм) и 7 мм концентриводного раствора аммиака оставлялись в колбочке при обыкнозенной температуре в течение ночи. Выпавший осадок огфильтрован и перекристаллизован из горячей воды. Получено $0,67~\epsilon$ вещества с т. пл. $\sim 270^\circ$ (с разложением). Литературные данные для диамида фумаровой кислогы — т. пл. $265-270^{\circ}$.

Действие йодистого метила на ICHO Р—ОСН₃ при 80—85°. 22 г метилового

эфира и 11,7 г йодистого метила нагревались в запаянной трубке при 80—85° в течение 10 час. до наступления слабо-желтого окрашивания смеси. Объем смеси несколько уменьшился. При разгонке продуктов реакции выделено 3,75 г этилового эфира фумаровой кислоты, т. кип. 75—76° (7 мм); d_0^{20} 1,0521; n_D^{20} 1,4392 и 4,1 г продукта, т. кип. 164—166° (2—2,5 мм); d_0^{20} 1,2985; n_D^{20} 1,4495; найдено MR 55,02; вычислено MR 55,73. Найдено Р 12,00; 12,10%. C_9 H_5 O_7 P. Вычислено: P 11,64%.

По данным анализа высокохипящее вещество представляет собой, вероятно, нечистый продукт изомеризации смешанного метилового эфира фосфористой кислоты с этиловым эфиром d-винной кислоты. В колбе оста-«

вался большой остаток густой не перегонявшейся темной массы.

Присоединение серы к эфирам
$$\stackrel{COOC_2H_5}{\stackrel{\cap}{\cup}}$$
 $\stackrel{CHO}{\stackrel{\cap}{\cup}}$ $\stackrel{\cap}{\cup}$ $\stackrel{\cup$

Присоединение серы к

СНО Р—ОСН₃. К 11 г метилового эфира было при-

сыпано 1,32 г возогнанной серы. Без нагревания реакция не проходила. При нагревании смеси до 130° началась экзотермическая реакция, и большая часть серы прореагирозала с эфиром. Продукт реакции дважды перегонялся из колбы Арбузова. Получено 5,71 г густой бесцветной жидкости с неприятным запахом сернистых соединений; т. кип. 163—164° (4—4,5 мм); $d_0^{20}1,3048;\ n_D^{20}1,4695;$ найдено MR 63,51; вычислено MR 64,35; $\alpha_D^{20}=56,6°$. Найдено: S 10,44%. $C_9H_{18}O_7PS$. Вычислено: S 10,75%.

Присоединение серы к $| CHO \rangle_{CHO} P - OC_2H_5$. К 6,1 г этилового эфира фосфорис-

той кислоты присыпано $0,64\ z$ (1:1) возогнанной серы. Так же, как и в первом случае, реакция без нагревания не начиналась. При $\sim 150^\circ$ большая часть серы растворялась в эфире. При перегонке продукта реакции получено $4,1\ z$ густой бесцветной жидкости со слабым неприятным запахом, т. кип. $159-160^\circ$ (3,5 мм); $d_2^{20}1,2603$; $n_2^{20}1,4680$; найдено MR 68,82; вычислено MR 68,97; $[\alpha]_2^{20}-37,61^\circ$. Найдено: Р 10,02; 9,99; S 9,67; 9,72%. $C_{10}H_{17}O_7PS$. Вычислено: Р 9,92; S 10,27%.

Присоединение серы к
$$\stackrel{CHO}{\underset{C}{\leftarrow}}$$
 Р- $\stackrel{OC_3H_7-n}{\longrightarrow}$. 4,5 г пропилового эфира и 0,5 г раз-

мельченной серы нагревались в колбе Арбузова при 160° . При перегонке продуктоз реакции в вакууме получено 3 ε вещества с т. кип. $158-160^\circ$ (1,5-2 мм); n_D^{20} 1,4685; d_0^{20} 1,2282;найдено MR 73,83; вычислено MR 73,58; $|\alpha|_D^{20}$ $-38,43^\circ$. По внешнему виду напоминает предыдущий тиоэфир. Найдено: Р 9,75; 9,65; S 9,36%. $C_{11}H_{19}O_7PS$. Вычислено: Р 9,50; S 9,83%.

СООС $_2$ Н $_5$ | СНО СНО $_1$ | Р $_2$ Р $_3$ Р $_4$ Н $_9$ - $_5$ Р $_4$ Н $_9$ - $_5$ Р $_4$ Н $_9$ - $_5$ Р $_5$ Р

мелко растертой серы нагревались в колбе Арбузова при $160-170^\circ$ до растворения почти всей серы. После двукратной перегонки получено $4,5\ \varepsilon$ густой, слегка желтозатой жидкости с неприягным запахом, кипящей при $177-178^\circ(3,5\ \text{мм});\ d_0^{20}1,2060;\ n_D^{20}1,4690;\ найдено: <math>MR$ 78,56; вычислено MR $78,19;\ [<math>\alpha$]_D^{20}-36,74. Найдено: Р 9,23%. $C_{12}H_{21}O_7$ PS. Вычислено: Р 9,11%.

Присоединение серы к СНО Р--ОС₃Н₅. 8 г аллилозого эфира и 0,88 г серы СООС₂Н₅

нагревались при $160-170^\circ$ в течение 20 мин. В результате разгонки реакционной смеси получено 4,07 ε продукта, т. кип. $170-172^\circ$ (2 мм); $d_0^{20}1,2670;$ $n_2^{20}1,4723;$ найдено MR 71,69; вычислено MR 73,11; $[\alpha]_D^{20}-38,7^\circ$. Вещество обладает сильным запахом чеснока. Найдено: S 9,39%. $C_{11}H_{17}O_7PS$. Вычислено: S 9,89%.

Взаимодействие $\stackrel{|}{|}_{CHO}$ Р—ОС $_2$ Н $_5$ с (C_6 Н $_5$) $_3$ СВг. Трифенилбромметан перекри-

сталлизован из бензола, т. пл. $150-153^\circ$. $1,4\ \emph{г}$ эфира и $1,6\ \emph{г}$ (C_6H_6) $_3$ CBr ($1\ \emph{M}$ на $1\ \emph{M}$) кипятились с обратным холодильником в растворе сухого бензола в течение 1 часа. По тучен однородный раствор желтого цвета. После кипячения с активирозанным углем по тучен почти бесцветный фильтрат. При добавлении к нему гексана выпали бесцветные кристаллы. Огфильтровано $0,5\ \emph{г}$ кристаллоз с т. пл. $162-163^\circ$ (после перекристаллизации из метилозого спирта). Найдено: P 5,00; Br 13,03%. $C_{29}H_{32}O_7PBr$. Вычислено: P 5,13; Br 13,24%.

Взаимодействие
$$\stackrel{COOC_2H_5}{|CHO|}$$
 Р— OC_3H_7 - n с (C_6H_5) $_3$ СВг. 2,94 e $COOC_2H_5$

н. пропилового эфира и 3,23 г трифенилбромметана кипятилно с обратным холодильником в 10 мл сухого ксилола 1,5 часа. После отгонки части растворителя к остатку было прилито 5 мл петролейного эфира. Выпавший осадок был отфильтрован и перекристаллизован из смеслепирт—вода (2:1). Получено 1,8 г бесцветных кристаллов; тонкие иглам с т. пл. 145,5—147°, хорошо растворимые в бензоле, хлороформе, ацетоне, спиртах; не растворимые в воде. Найдено: С 58,34; Н 5,67; Р 5,15: Вг 12,90%. С₃₀Н₃₄О₇РВг. Вычислено: С 58,32; Н 5,55; Р 5,02; Вг 12,94%. Молекулярный вес, определенный по Расту, 620,1; молекулярный весвычисленный для С₃₀Н₃₄О₇РВг, 617,18.

Омыление продукта с т. пл. 145,5—147°. 0,2 г продукта и 10 мл 15%-ной HCl нагревались в запаянной трубке при 180—185° 8,5 час. Отфильтрованы иглы трифенилметилфосфиновой кислоты

с т. пл. ~275°.

выводы

Синтезированы смешанные метиловый, этпловый, н.пропиловый, н.бугиловый и аллиловый эфиры фосфористой кислоты с этиловым эфиром d-винной кислоты и изучены некоторые их свойства.

Научно-исследовательский институт химии им. А. М. Бутлерова Казанского государственного университета и Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступило 30.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

 А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1948, 208.

 А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1950, 357; 1951, 536; 1952, 770. 1960. № 12

Н. П. ГРЕЧКИН и Р. Р. ШАГИДУЛЛИН

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭТИЛЕНИМИНА

сообщение 3. присоединение кислот к этиленамидам кислот фосфора

В предыдущих сообщениях [1, 2] нам удалось показать, что этиленамиды кислот фосфора присоединяются к ряду вещесть с размыканием этилениминового кольца. Все эти реакции могут с успехом быть названы одним общим термином: N-диалкилфосфонаминоэтилирование. В настоящей статье излагаются результаты N-диэтилфосфонаминоэтилирования карбоновых кислот.

Реакция между этиленамидом диэтилфосфорной кислоты и карбоно-

выми кислотами может быть выражена уравнением

$$(C_2H_5O)_2PN \begin{array}{c} CH_2 \\ + RCOOH \rightarrow (C_2H_5O)_2PNH-CH_2-CH_2OCOR \\ 0 \\ O \end{array}$$
 (I)

Менее предпочтительно другое формально возможное течение реакции:

$$(C_2H_5O)_2PN \\ | CH_2 \\ CH_2 + RCOOH \rightarrow (C_2H_5O)_2 PN \\ COR \\ O$$
(II)

Мы получили продукты присоединения этиленамида диэтилфосфорной кислоты к ряду карбоновых кислот, результаты работы сведены в таб-

лицу.

Оставался, в известной степени, не выясненным вопрос о строении полученных соединений. Из таблицы видно, что в подавляющем большинстве случаев расхождение найденных и вычисленных значений молекулярной рефракции говорит в пользу строения (II). Однако все реакции на гидрожсил не дали положительных результатов (с хлористым

бензоилом, фталевым ангидридом, а-нафтилизоцианатом).

В литературе имеется ряд работ, посвященных миграции ацильной группы от кислорода к азоту, в бензойных эфирах аминоспиртов. Клапп с сотрудниками [3] было показано, что при проведении размыкания кольца 2,2-диметилэтиленимина и 2-этилэтиленимина в нейтральной и щелочной средах, в результате получаются только бензоиламиноспирты. Аминобензоаты образуются только в кислой среде в виде соответствующих солей. Аналогичные результаты получены ранее Ван Тамелен [4] и Фодор и Кисс [5].

В нашем случае возможность подобной миграции не слишком вероят-

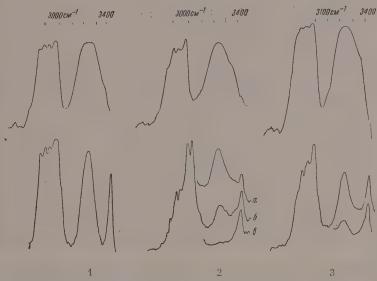
$$-O-C-R \rightarrow N-C-R$$

на в силу того, что атом азота принадлежит амидной группе, достаточно защищенной фосфоновым радикалом. Однако прямое образование вещества строения (II) формально может иметь место.

Таблица

	Выход %	59	58	09	58		56		58		08-02			17,5	
											100				
%	пайдено	12,68	12,22	11,39	11,37	11,00	47,09	8,65	10,56	10,30)	51,57	6,14	19,20)	37,60	7,91
Ь	вычислево	12,97	12,26	11,61	11,61	P 11,04	C 46,98	H 8,54	10,51	P 10,21	C 51,82	H 6,04	P 19,55	C 37,85	H 7.88
	Найдено л. R	54,65	59,30	63,93	64,10	69,01			73,17				72,78		
Вычислено	фосфон- аниламид	54,88	59,50	64,11	64,11	68,73			73,33				72,82		
Выч	эфар коламина	55,00	59,62	64,23	64,23	68,85			73,45				72,94		
	d.20	1,1509	1,1245	1,1009	1,0935	1,0727			1,0660				1,1603		
	n_D^{20}	1,4392	1,4998	1,4401	1,4384	1,4398			1,4418	Т. пл. 44—47°			. 1,4452		
	Т, кип. °С (р жм рг. ст.)	152—153 (4,5)	147—150 (2,0)	145-146 (1,0)	134—136 (1,0)	140-142 (1,0)			153-154 (1,0)	Кристаллы			168—171 (1,5)		
Формута	$ [R = (C_2H_6O)_2^{pos} H_1 - CH_2 - CH_2 -] $ $ O$	ROCOCH,	R-OCOCH,CH,	R-OCO(CH,),CH,	R—OCOCH(CH ₃) ₂	R—OCOCH3—CH(CH3)2			R—OCO(CH ₉),CH ₉	R—OCOC,H,			R-P(OC ₂ H ₅) ₂	,	

Для окончательного выяснения строения полученных соединений мы изучили спектры инфракрасного поглощения продуктов реажции этиленамида диэтилфосфорной кислоты с уксусной и пропионовой кислотами. В качестве модельного соединения был взят этиламиддиэтилфосфорной кислоты. Желательно было также получить в качестве модельного соединения этил-β-оксиэтиламид диэтилфосфорной кислоты, но попытка синтеза его действием окиси этилена на этиламид диэтилфосфорной кислоты, а также действием β-бромэтилового спирта на натриевое производное того же этиламида не увенчались успехом. В последнем случае протекает обменная реакция с образованием алкоголята β-бромэтанола с ретенерацией амида.



Примечание. В случае спектрограмм веществ 2 и 3 кривые α , δ , θ относятся к различным соответственно убывающим концентрациям; верхние кривые — спектрограммы чистых веществ; нижние кривые — спектрограммы этих веществ в CCl_4

На фиг. 1 приведены спектрограммы в области $2300-3600~cm^{-1}$ для всех трех указанных соединений:

Как видно из слектрограмм чистых веществ в области 2300—3600 см⁻¹, кроме полос СН валентных колебаний, все три соединения имеют широкую полосу с максимумом при 3220 см⁻¹ и «плечом» для (2) и (3) при 3365 см⁻¹ и для (1) при 3400 см⁻¹. Характер и интенсивность этой полосы не оставляют сомнения в том, что она принадлежит ОН- или NH-валентным колебаниям. Сходство спектров 2,3 со спектром «модельного» соединения, отдавая предпочтение структуре (1), в то же время еще не является убедительным доказательством и не исключает возможности отнесения полосы 3220 см⁻¹ к связанным колебаниям ОН группы.

Для получения дальнейшей информации были сняты спектры растворов изучаемых веществ в четыреххлористом углероде. Как видно из приводимых спектрограмм, в спектрах разбавленных растворов всех трех соединений появляется новая, значительно более узкая полоса с мажсимумом поглощения при 3438 см-1. Полоса не принадлежит растворителю. По мере разбавления раствора лолоса 3220 см-1 и плечо ее, постеленно уменьшаясь, по интенсивности совершенно исчезают, а полоса 3438 см⁻¹ растет. Отсюда совершенно очевидно, что первая принадлежит колебаниям связанной, а вторая— свободной группировок. Область частот валентных колебаний свободной группы ОН, согласно многочисленным литературным данным [6], составляет 3500—3700 см-1. В области же 3300—3500 см⁻¹ проявляются колебания свободной группы NH во вторичных амидах и аминах [6]. Следовательно, частота колебаний свободной идентифицируемой группы, наряду с аналогией в поведении соответствующих областей спектров «модельного» и исследуемых соедилений, позволяет с полной уверенностью принксать последним структуру (1). Слектры в области меньших частот также согласчются с этим выводом. Частота колебания С=О группы в молекулах (2), (3) для чистых веществ равна 1734 см-1 и смещается до значения 1750 см-1 в спектрах разбавленных растворов, т. е. она выше, чем у кетонов (1706— 1720 см-1), к которым ближе структура (II), и практически попадает в область частот С=О колебаний нормальных насыщенных сложных эфиров $(1735-1750\ cm^{-1})$ [6], чего и можно было бы ожидать для структуры (I).

Упомянутое выше смещение частоты колебания C=O группы на $16\ cm^{-1}$ в разбавленных растворах наряду с аналогичным эффектом для частоты колебаний $P=O\ (1236\ cm^{-1}$ в спектрах всех трех соединений для чистых жидкостей и $\sim 1250\ cm^{-1}$ в разбавленных растворах) говорит о том, что в исследуемых соединениях осуществляются как >N-H...O=

$$= P \frac{1}{2}$$
, так и $> NH...O = C < межмолекулярные связи. Олираясь на$

спектр «модельного» соединения. в котором C=O групла отсутствует, вполне естественно основную полосу $3220\ cm^{-1}$ отнести к колебаниям в

ассоциации
$$>$$
NH...O $=$ P $\stackrel{\frown}{-}$, а «плечо» 3365 см $^{-1}$ в спектрах 2, 3 к колеба-

ниям NH, связанных с C=O. «Плечо» 3400 см $^{-1}$ в спектре 1, по-видимому, свидетельствует о том, что часть связей NH. занятых в 2 и 3 ассоциациями >NH...O=C<, в этом случае остается свободной. Необходимо отметить очень большое значение (218 см $^{-1}$) смещения частоты колебания NH группы, связанной с P=O, от частоты свободных колебаний.

Таким образом, изучение спектров инфракрасного поглошения позволяет решить вопрос о строении исследованных соединений. В соответствии со структурой (I) удается также интерпретировать все особенности спектров в области 3000 cm^{-1} .

Остался открытым вопрос о строении вещества, полученного действием диэтилфосфористой кислоты на этиленамиддиэтилфосфорной. Элементарный состав соответствует веществу, которое ожидалось получить

$$\begin{array}{c} (C_2H_3O)_2P-N \stackrel{\bigcirc CH_2}{\longleftarrow} + HOP (CC_2H_3)_2 + (C_2H_3O)_2PNH-CH_2-CH_2-P (OC_2H_3)_3 \\ O & O \end{array}$$

Значение вычисленной и нойденной молекулярных рейракций также находинся в могошем согласна е написанной розмулой. Однако пол омыления вещества не была выделена 3-аминосталисофиновая кислота, копоран полика была бы образоваться в том одучае, если бы придаваемое строевие было правильным. Для выяснения строевия будет предпринято ESVERBE ERTERNACION CUENTOOS DOUDEMBE DELVERBORO CORDIBERRA.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все указанные в таблице сложные N-фосфорилисованные эфисы в-аминовтансла в карбоновых кислот получались аналогичным методом. Эквимолярные количества этиленамила диатильформоной кислоты напрезались в запаженых трибках в гечение 6-7 час. при 110-120°, Чистое вещество выделялось восле двух перегонск. Выходы и константы соединений указаны в таблице. Спектроговимы инфракрасного погло-шевия получены на опекторметре ИКС-12 с переменной шириной шели. в области 700—2400 см г. с призмей из NaCl. и в области 2300— 3600 cm-1 H3 LiF.

выводы

1. Действием карболовых кислет на этиленамицивтилфосфорней кислоты получены 7 соединений, фосформиноозанных по авогу карбоновых эфиров этаноламина.

2. Интерпрепация особенностей инфракрасскых опектров повымяет степать заключение о наличии межмолекулярной водородной озязи между вологодом амидной группы, с одной стороны, и кислогодами фесфововой (P=O) в эфионой гоупп (C=O) — с другой.

Химический институт Казаченого оппоната АН СССР Поступило

- 1. Н. П. Гречкия, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 538. 2. Н. П. Гречкия, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1063. 3. D. Н. Речкия, И. В. S. Балл. L. В. С. арр. Л. Amer. Chem. Sec. 78, 907 (1956). 4. Е. Е. узл. Галгеlen. Л. Amer. Chem. Sec. 73, 5773 (1951). 5. G. F. C. den. J. K. Iss. J. Amer. Chem. Sec. 72, 3495 (1956).

- д. Л.Беллама Изражраение слектри мелекул. Н.Л. М., 1957.

1960, № 12

В. Ф. МИРОНОВ и В. В. НЕПОМНИНА

СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕМ у-ХЛОРАЛКИЛСИЛАНХЛОРИДОВ

Синтез исходных γ -хлоралкилсиланхлоридов может быть осуществлен или хлорированием соответствующих алкилсиланхлоридов [1—3] или присоединением в присутствии катализатора (платина на угле) гидридсиланов к хлоридам аллильного типа [4—6]. Последний путь является значительно проще, однако он требует автоклавных условий проведения опыта при температурах $150-200^\circ$. Кроме того, осуществление этой реакции в больших масштабах представляет значительную опасуность, так как реакция иногда может пройти со взрывом. В предыдущей работе мы обнаружили [7], что при использовании практически гомогенного катализатора Спайера [8] (0,1 N раствор $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте) присоединение метилдихлорсилана к хлористым аллилу и металлилу можно было проводить при атмосферном давленич в обычной колбе

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2\text{CI} + \text{HSiCI}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{PtCI}_6} & \text{CH}_3\text{CI}_2\text{SiCH}_2\text{CHCH}_2\text{CI} \\ \text{I} & \text{I} \\ \text{R} & \text{R} \end{array}$$

где R=H; CH₃.

В настоящей работе мы более подробно исследовали возможности синтеза γ -хлоралкилсиланхлоридов этим методом. Оказалось, что к хлористым аллилу и металлилу в описанных нами условиях [7] легко присоединяются помимо метилдихлорсилана также метилдиэтилсилан, метилэтилхлорсилан, этилдихлорсилан и трихлорсилан. Скорость и экзотермичность присоединения некоторых гидридсиланов к хлористому металлилу настолько велика, что требуются особые меры предосторожности проведения этих реакций. Например, если в смесь алкилдихлорсилана и хлористого металлила добавить ничтожное количество катализатора Спайера (\sim 0,1 мл), то после незначительного индукционного периода (\sim 5 мин.) смесь самопроизвольно разогревается и наступает бурная неконтролируемая реакция.

Хлористый аллил реагирует с гидридсиланами значительно медленнее, поэтому смесь хлористого аллила и гидридсилана с катализатором Спайера можно было кипятить несколько часов, температура кипения смеси при этом постепенно растет за счет образования γ-хлорпропилсиланхлоридов. Однако лучшей и безопасной техникой проведения реакций подобного рода является следующая: небольшая часть смеси из хлоролефина и гидридсилана с добавленным к ней катализатором Спайсра нагревается до тех пор, пока не произойдет или быстрая реакция с вскипанием или температура кипения смеси медленно не поднимается выше температур кипения исходных компонентов. Добавление остального количества смеси следует производить с такой скоростью, чтобы температура смеси при кипячении не падала ниже ~100—120°.

Преимущества разработанного нами метода заключаются не только в простоте аппаратурного оформления и более высоких выходах у-хлоралкилсиланхлоридов, но и в возможности вовлечения в реакцию новых гидридсиланов и галогенолефинов, которые по прежней методике [4—6] в реакцию присоединения не вступали. Например, даже трихлорсилан, по прежней методике, не всегда удавалось присоединить к хлористому аллилу [5, 6], а метилдихлорсилан вообще не присоединялся к бромистому аллилу [5]. В наших условиях оба упомянутых реагента вступают в реакцию присоединения, но при длительном кипячении.

Кроме того, нами было также осуществлено присоединение CH_3Cl_2SiH к $CH_2=C(CH_2Cl)_2$. В табл. 1 приведены γ -галогеналкилсиланхлориды, полученные присоединением гидридсиланов к галогенидам аллильного типа. Скорость присоединения гидридсиланов к хлористым аллилу и металлилу в вависимости от их структуры можно располо-

жить в следующий ряд:

RCI2SiH>R2CISiH > Cl3SiH>R8SiH.

Следует отметить, что относительная активность HSiCl₃ и HSiCl₂CH₃ в их реакциях с хлористым металлилом, определенная в условиях реакции взаимного конкурирования, совпадает с приведенным выше порядком, в то время как на других примерах было отмечено [13] изменение этого порядка. Присоединение гидридсиланов к хлористым металлилу и аллилу сопровождается, кроме того, побочной реакцией образования изобутилена и пропилена соответственно. В последнем случае эта реакция уже существенно снижает выход у-хлорпропилсиланхлоридов:

где R=H; CH₃.

Располагая большим количеством разнообразных γ -хлоралкилсиланхлоридов мы исследовали различные методы их дегидрохлорирования с целью получения алкенилсиланхлоридов.

Известно [4], что от γ -хлоралкилтрихлорсиланов HCl может быть отщеплен при кипячении его с каталитическими количествами хлористого алюминия. При этом образуются алкенилтрихлорсиланы с α - и β -положением кратной связи:

$$Cl_3SiCH_2CH_2CH_2CI \xrightarrow{AICl_3} Cl_3SiCH_2CH = CH_2 + Cl_3SiCH = CHCH_3$$
.

Однако попытки дегидрохлорирования таким же образом ү-хлоралкилсиланхлоридов, в которых хотя бы один из трех атомов хлора у кремния был бы замещен на алкильный радикал, оканчивались всегда распадом молекулы без образования кремнеолефина [3]

Хинолин также не отщепляет от этих ү-хлоралкилсиланхлоридов хлори-

стый водород даже при продолжительном кипячении [7].

Поиски методов дегидрохлорирования γ-хлоралкилсиланхлоридов привели нас первоначально к методу пирогенетического отщепления HCl [6, 7], а затем к методу дегидрохлорирования под действием пиперидина [9, 10]. Ранее мы отмечали, что ряд α- и β-хлоралкилсиланхлоридов, легко дегидрохлорируясь хинолином, совершенно не отщепляют HCl под действием диэтиланилина [9]. Надо было полагать, что другие органические основания могут оказаться эффективнее хинолина. Поэтому испытание ряда органических оснований мы проводили на γ-хлоралкилсиланхлоридах — вещества, которые, как упоминалось, совер-

Таблица 1

			i					
7 75	MR	[12] Bычис-	43,27 43,64 48,15 48,52 46,48 47,90	48,27	52,78	53,27	58,03	53,05
таолица		найде-	43,26 43,45 48,20 48,28 46,18 46,18	48,35	52,90	53,40	57,88	53,01
2		220	,3590 ,2040 ,1810 ,0408 ,4690	,1710	,1530	,0202	3005	3025
		n20 D	1,46681,3590 1,45851,2040 1,46631,1810 1,45481,0408 1,48551,4690 1,48551,4690	1,46301,1710 48,35	1,46761,1530 52,90	1,45931	1,4530 0,9002 57,88 58,03	,487011,
		1. KHH., °C (p. MM pr cr.)	178,4(750) 1,4668 1,3590 186(760) 1,4585 1,2040 205(758) 1,4663 1,1810 198(758) 1,4548 1,0408 109(22) 1,4855 1,4690 192,5(740) 1,4685 1,3147	195(750)	215(750)	211(755) 1,4593 1,0202 53,40 53,27	210(756)	121,5(18) 1,4870 1,3025 53,01 53,05
		% or reoper.	39 42 40 43 22 81	63	482	77	45	20
	хлориды	KOJIIWe- CTBO,	110 326 64 79 40 360	985	78	20	28	107
	Т-Галогеналкалсаланхлориды	формула	Cl ₃ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl CH ₂ Cl ₂ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl (C ₂ H ₃)Cl ₂ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl (CH ₃)(C ₂ H ₃ ClSiCH ₂ CH ₂ Cl CH ₃ Cl ₂ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl Cl ₃ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	ĊH3CI3SiCH2CHCH2CI	C2H6Cl2SiCH2CHCH2Cl	CH3)CH3CISiCH2CHCH2CI	C2H5)2CH3SiCH2CHCH2CI	CH ₃ Cl ₃ SiCH ₂ CH(CH ₂ Cl) ₃
		коли- чество,	200 460 100 108 85 260	880	59	35 70	09	290
	Динения	гидридсилан	HSiCl, HSiCl,CH, HSiCl,C,H, HSiClCH,C,H, HSiCl,CH,	HSiCl ₂ CH ₃	HSIC1 ₂ C ₂ H ₅	HSiCICH ₃ (C ₂ H ₅)	HSiCH ₃ (C ₂ H ₅₎₂	HSiCl ₂ CH ₃
	Исходные соединения	коли-	113 306 59 76 90 173	089	42	28,5	69	265
9	Z	хлоролефин	CICH,CH=CH, CICH,CH=CH, CICH,CH=CH, CICH,CH=CH, BrCH,CH=CH, BrCH,CH=CH, CICH,CC=CH, CH,	CICH ₂ C=CH ₂ CH ₃	CICH ₂ C=CH ₃	CICH ₂ C=CH ₂ CH ₃	CICH ₂ C=CH ₂ CH ₃	(CICH ₂) ₂ C=CH ₂

шенно не отщепляют НС1 под действием хинолина. В результате оказалось, что пиперидин довольно легко дегидрохлорирует ү-хлорпропилметилдихлорсилан при их совместном кипячении, причем выходы аллилметилдихлорсилана росли с уменьшением количества пиперидина, т. е. стало ясно, что нет никакой необходимости брать пиперидин в количествах для связывания всего отщепляемого HCl, достаточно брать его 5—10% от веса дегидрохлорируемого у-хлоралкилсиланхлорида. В этом случае выходы алкенилсиланхлоридов достигали максимальной величины. Таким образом, был дегидрохлорирован ряд представленных

Таблица 2

Исходные 7-кремнехлориды	Коли- чество, г	Время дегидро- хлориро- вания, часы	Получаемые кремнеолефины и их выход в % на невозвращенные γ-кремнехлориды			
Cl ₃ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	116	40	Cl ₃ SiCH ₂ CH=CH ₂ (3-	4)		
CH ₃ Cl ₂ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	200	12	CH ₃ Cl ₂ SiCH ₂ CH=CH ₂ (84	4)		
C ₂ H ₅ Cl ₂ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	67	8	$C_2H_5Cl_2SiCH_2CH=CH_2$ (69)	9)		
C ₂ H ₅ CH ₃ ClSiCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	83	4.	$CH_3C_2H_5C1SiCH_2CH=CH_2$ (54)	4)		
C ₂ H ₅) ₂ CH ₃ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	7.6	18	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2 = CH_2 $ (14)	4)		
Cl ₃ SiCH ₂ CHCH ₂ Cl	272	28	$Cl_3SiCH_2C=CH_2$ (7)	1)		
CH ₃			CH ₃			
CH ₃ Cl ₂ SiCH ₂ CHCH ₂ Cl	498	23	$(CH_3Cl_2SiCH_2C=CH_2)$ (45)	5)		
CH ₃			CH ₃			
			$CH_3Cl_2SiCH=C(CH_3)_2 \qquad (20)$	0)		
C ₂ H ₅ Cl ₂ SiCH ₂ CHCH ₂ Cl	84	8	$C_2H_5Cl_2SiCH_2C=CH_2$ (25)	5)		
CH ₃			CH ₃			
			$C_2H_5Cl_3SiCH=C(CH_3)_2$ (11)	1)		

в табл. 2 у-хлоралкилсиланхлоридов. Этот метод получения аллилметилдихлорсилана, металлилметилдихлорсилана и других алкенилалкилдихлорсиланов, безусловно, является самым простым и удобным путем синтеза упомянутых соединений.

При исследовании этого метода дегидрохлорирования были выявлены следующие закономерности. ү-Хлоризобутилсиланхлориды при их дегидрохлорировании пиперидином всегда (за исключением Cl₃SiCH₂CH $(CH_3)CH_2CI)$ образовывали смесь изокротил- и металлилсиланхлоридов:

$$\begin{array}{c} RC1_2SiCH_2CHCH_2C1 \xrightarrow{\text{пиперидин}} \rightarrow & RC1_2SiCH_2C = CH_2 + RC1_2SiCH = C --CH_3. \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ CH_3 & CH_3 & CH_3 \end{array}$$

От опыта к опыту соотношения этих двух алкенилсиланхлоридов менялись, что наводит на мысль об изомеризации металлилсиланов в изокротилсиланы при их перегонке. В то же время дегидрохлорирование у-хлорпропилсиланхлоридов приводит исключительно к аллилсиланхлоридам. Отщепление НС1 явно легче всего происходит от соединений типа у-хлоралкилалкилдихлорсилана.

Любопытно, что в-хлорэтилгрихлорсилан и в-хлорэтилметилдихлорсилан отщепляют НС1 под действием пиперидина ваметно хуже, чем аналогичные ү-хлоралкилсиланхлориды, в то время как под действием

хинолина имеет место обратная зависимость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

CICH2CHCH2SiCI2C2H5

у-Хлоризобутилэтилдихлорсилан

. В 0,5- Λ колбу, CH_3

снабженную обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, добавлена часть (\sim 15 мл) смеси, состоящей из 42 г хлористого металлила и 59 г этилдихлорсилана. После добавления 1 мл катализатора Спайера [8] и легкого подогревания смесь бурно вскипела и ее температура кипения поднялась до \sim 120°. Добавление остальной части смеси проводилось с такой скоростью, чтобы температура кипения содержимого колбы не падала ниже \sim 100°. Реакция эта сильно экзотермична и подогревания не требуется. Перегонкой под вакуумом выделено 80 г у-хлоризобутилэтилдихлорсилана т. кип. 136° (65 мм); выход 78%.

C1CH2CHCH2Si(C2H5)2CH3

ү-Хлоризобутилдиэтилметилсилан СН. Кипячение

в присутствии 1 мл катализатора Спайера части (\sim 20 мл) смеси, состоящей из 69 г хлористого металлила и 60 г диэтилметилсилана, приводит к повышению температуры кипения до \sim 90° лишь через два часа. Поэтому вливание остального количества смеси проводилось большими порциями. После 20-час. кипячения температура кипения смеси поднялась до 110°. Перегонкой на колонке выделено 30 г γ -хлоризобутилдиэтилметилсилана с т. кип. 210°; выход 45%.

ββ-Бис (хлорметил) этилметилдихлорсилан (CICH₂)₂CHCH₂SiClCH₃. Смесь, состоящая из $265~ε~(ClCH_2)_2C=CH_2$, $290~ε~CH_3HSiCl_2$ и 1~мл катализатора Спайера кипятилась в течение 4—5 час., пока температура кипения не достигла 150° . Перегонкой под вакуумом выделено $106~ε~(ClCH_2)_2CHCH_2SiCl_2CH_3$ с т. жип. $121,5^\circ$ (18~мм); выход 20%.

ββ-Бис (хлорметил) этилтриметилсилан (CICH₂)₂CHCH₂Si(CH₃)₃. К CH₃MgCl, приготовленному из 25 г магния, 0,5 л эфира добавлено 106 г (CICH₂)₂CHCH₂SiCl₂CH₃, ватем содержимое колбы кипятилось 3 часа, разложено водой, эфирный слой и эфирные вытяжки из водного слоя сушклись CaCl₂. После разгонки на колонке получено 42 г (CICH₂)₂CHCH₂Si(CH₃)₃ с т. кип. 98—100° (25 мм); n_D ²⁰ 1,4638, d_4 ²⁰ 1,0241; найдено MR 53,66; вычислено MR 53,85; выход 32%. Присоединение остальных гидридсиланов к β-хлоралкенилам (см. табл. 1) проводилось в аналогичных условиях. Часть опытов описана в предыдущих работах [7, 10].

Аллилметилдихлорсилан $CH_2 = CHCH_2SiCI_2CH_3$. В 250-мл колбу с длинным елочным дефлегматором (300 мм) помещено 191 г у-хлорпропилметилдихлорсилана и 9 г пиперидина. Содержимое колбы медленно перегоняется с такой скоростью, чтобы температура отходящих пароз не была выше 120—130°, на что ушло 12 час. Перегонкой на колонке конденсата выделено 16 г метилтрихлорсилана с т. кип. 65—66°, 112 г аллилметилдихлорсилана с т. кип. 117—118° и 20 г исходного у-хлорпропилметилдихлорсилана с т. кип. 184—185°. Выход аллилмегилдихлорсилана 72% или 84% на невозвращенный у-хлорпропилметилдихлорсилан.

Металлилметилдихлорсилан

CH₂=CCH₂SiCH₃Cl₂ и изокротилметил-CH₂

дихлорсилан (CH_3) $_2C = CH_2SiCH_3Cl_2$. Из 0,5- \hbar колбы отгоняется смесь, состоящая из 489 ϵ γ -хлоризобутилметилдихлорсилана и 25 ϵ пиперидина с такой скоростью, чтобы температура отходящих паров была не выше 155° (потребовалось 18 час.). Перегонкой на колонке конденсата выделено 38 ϵ метилтрихлорсилана, 50 ϵ исходного γ -хлоризобутилметилди-

хлорсилана. Металлилметилдихлорсилана выделено 184 ε ; т. кип. 138—139° и изокротилметилдихлорсилана 81,5 ε ; т. кип. 149—150°. Общий выход алкенилметилдихлорсиланов равен 65% или 72% на вошедший

в реакцию у-хлоризобутилметилдихлорсилан.

Аллилтрихлорсилан CH_2 = $CHCH_2SiCl_3$. Кипячение 110 г γ -хлорпропилтрихлорсилана с 5 г пиперидина в течение 20 час. не сопровождалось дегидрохлорированием, затем наступило медленное отщепление HCl (температуру отходящих паров удалось держать не выше 140°). Перегонкой конденсата выделено 16 г аллилтрихлорсилана и 53 г исходного γ -хлорпропилтрихлорсилана. Выход аллилтрихлорсилана 18% или 34% на невозвращенный $Cl_3SiCH_2CH_2Cl_2$.

Аналогичным образом дегидрохлорировались перечисленные в табл. 2 у-хлоралкилсиланхлориды. Следует отметить, что иногда наблюдались случаи, когда отщепление HCl по не выясненным причинам наступало после 10—20 час. предварительного кипячения, хотя в других опытах эти же у-хлоралкилсиланхлориды дегидрохлорировались глад-

ко с первых же минут кипячения.

Таблица 3

				N	1R
. Кремнеолефины	Т. кип., °С (р мм рт. ст.)	n_D^{20}	d ₄ ²⁰	найдено	вычисле- но [12]
Cl ₃ SiCH ₂ CH=CH ₂	116 (750)	1,4445	1,2224	38,18	38,14
Cl ₂ CH ₃ SiCH ₂ CH=CH ₂	117,5 (747)	1,4406	1,0686	38,30	38,51
Cl ₂ C ₂ H ₅ SiCH ₂ CH=CH ₂	143,5 (745)	1,4483	1,0529	43,00	42,96
CH ₃ (C ₂ H ₅)ClSiCH ₂ CH=CH ₂	135,8 (760)	1,4380	0,9109	42,86	43,39
$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH=CH_2$	142 (755)	1,4342	0,7727	47,84	48,27
Cl ₃ SiCH ₂ —C=CH ₂ CH ₃	139,5 (762)	1,4535	1,2036	42,61	42,64
CH ₃ Cl ₂ SiCH ₂ C=CH ₂ CH ₃	139 (747)	1,4470	1,0521	42,95	42,96
C ₂ H ₅ Cl ₂ SiCH ₂ C=CH ₂ CH ₃	164,5 (747)	1,4570	1,0549	47,50	47,59
CH ₃ Cl ₂ SiCH=C(CH ₃) ₂	149 (747)	1,4558	1,0476	43,83	43,41
$C_2H_5Cl_2SiCH=C(CH_3)_2$	170,5 (745)	1,4620	1,0508	48,18	48,04

Особенно активно без индукционного периода отщепляют HCl кубовые остатки после предыдущих опытов дегидрохлорирования. Свойства полученных кремнеолефинов сведены в табл. 3. Часть опытов по дегидрохлорированию при помощи пиперидина описана ранее [10, 11].

выводы

1. Разработан метод синтеза непредельных кремнеорганических соединений путем дегидрохлорирования разнообразных ү-хлоралкил-силанхлоридов каталитическими количествами пиперидина.

2. Разработан безавтоклавный метод синтеза γ-хлоралкилсиланхлоридов путем присоединения в присутствии H₂PtCl₆ разнообразных гид-

ридсиланов к в-хлоралкенам.

ЛИТЕРАТУРА

- В. Ф. Миронов и В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957,
- 2. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 182. 3. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Машанцкер, Изв. АН СССР. Отд.
- хим. н. 1956, 550.
 4. D. L. Bailey, A. N. Pines. Ind and Engng Chem. 46, 2363 (1954).
 5. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Г. В. Одабашян, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1206.
 6. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1199.
- хим. н. 1960, 461. 8. J. L. Speier, R. Z. Zimmerman, J. Webster, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2279 (1956).
- 9. В. Ф. Миронов и В. В. Непомнина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1979, 1231.
- 10. В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1862.
- 11. В. Ф. Миронов и Л. Лейтес, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2051
- 12. В. Ф. Миронов и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР 1958, 1080. 13. В. А. Пономаренко, Г. В. Адабашан, А. Д. Петров, Докл. АН СССР 121. 307 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960. № 12

Е. А. ЧЕРНЫШЕВ, В. Ф. МИРОНОВ и А. Д. ПЕТРОВ

новый метод получения кремнеорганических МОНОМЕРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ ХЛОРИСТЫХ АЛКЕНИЛОВ, АРИЛОВ И ОЛЕФИНОВ С ГИДРИДСИЛАНАМИ

Для получения некоторых кремнеорганических полимеров требуются такие мономеры, как винилтрихлорсилан, метилвинилдихлорсилан, фенилтрихлорсилан и фенилмегилдахлорсилан. Однако, если для синтеза фенилсиланхлоридов существуют промышленные методы, то экономически приемлемых методов получения винилсиланхлоридов до настоящего времени не было разработано. Прямой метод синтеза, успешно испольгуемый для получения метил-, этил- и фенилсиланхлоридов, оказался совершенно неприемлемым в случае винилсиланхлоридов, так как выход желаемых веществ не превышает несколько процентов [1]. Лишь метод хлорирования этилсиланхлоридов и последующего дегидрохлорирования образовавшихся хлорэтилсиланхлоридов давал возможность, хотя и многоступенчатым лутем, но с ощутимым выходом $(\sim 30\%)$, синтезировать винилсиланхлориды [2].

В лаборатории химии углеводородов Института органической химии АН СССР недавно был разработан метод синтеза винилсиланхлоридов присоединением соответствующих гидридсиланов к ацетилену под давлением с использованием платинохлористоводородной кислоты в каче-

стве катализатора [3]

$$\begin{aligned} &\text{Cl}_3\text{SiH} + \text{CH} \underline{\equiv} \text{CH} \xrightarrow{\text{H}_3\text{P}^{\dagger}\text{Cl}_8} &\text{Cl}_3\text{SiCH} \underline{=} \text{CH}_2 \\ &\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiH} + \text{CH} \underline{\equiv} \text{CH} \xrightarrow{\text{H}_3\text{P}^{\dagger}\text{Cl}_8} &\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCH} \underline{=} \text{CH}_2 \end{aligned}$$

Однако этот метод встречает известные затруднения при его практическом осуществлении, так как требует создания аппаратуры для работы с ацетиленом под давлением и определенного расхода дорогого катализатора. Поэтому одновременно нами разрабатывался также и метод некаталитической высокотемпературной конденсации гидридсиланов с хлористыми алкенилами и арилами.

Отправной точкой нашего исследования явилось наблюдение Агри [4] о взаимодействии грихлорсилана и трихлорэтилена при пропускании их смеси через пустую кварцевую трубку при 600° с образованием $\beta\beta$ -ди-хлорвинилтрихлорсилана и хлористого водорода *.

$$Cl_2C=CHCl + HSiCl_3 \xrightarrow{600^{\circ}} Cl_2C=CHSiCl_3 + HCl$$

Строение полученного Агри соединения долгое время оставалось под сомнением, так как сам Агри первоначально приписывал ему структуру α , β -дихлорвинилтрихлорсилана, а затем после возражения Вагнера и Пайнеса [5] согласился [6] с последними, что это соединение является $\beta\beta$ -дихлорвинилтрихлорсиланом. Однако впоследствии Мурата [7] на основании спектрального и электронографического методов исследования утверждал, что структура этого вещества соответствует все же α , β -дихлорвинилтрихлорсилану. Мы [8] синтезировали как α , β - так и $\beta\beta$ -дихлорвинилтрихлорсиланы и после их спектрального анализа окончательно установили, что в реакции Агри образуется ββ-дихлорвинилтрихлорсилан, а утверждения Мурата являются ошибочными.

В следующей работе Агри [6] отметил, что и сим.дихлорэтилены вступают с трихлорсиланом в аналогичную реакцию, в то время как хлористый винилиден в подобную реакцию уже не вступает

Однако эти интересные наблюдения не были продолжены и развиты ни Агри, ни другими исследователями до самого последнего времени.

Более того, реакции, наблюдаемые Агри, никем даже не были постулированы как новый метод образования связи Si—C. В последней монографии Иборна [9] эти реакции, как и в других обзорах, отнесены в раздел присоединения кремнегидридов к непредельным соединениям.

Желая проверить общность реакции высокотемпературной конденсации, т. е. определить, является ли наблюдение Агри частным примером общей реакции гидридсиланов с хлоролефинами, мы, начиная с 1956 г., предприняли исследование в этом направлении [8, 10—17]. Вначале мы убедились [10], что в реакцию с трихлорэтиленом и сим дихлорэтиленом в условиях Агри легко вступают и более сложные гидридсиланы, а именно: метил- и этилдихлорсиланы, что существенно расширило синтетические возможности реакции высокотемпературной конденсации и привело к получению карбофункциональных кремнеорганических мономеров, годных для получения линейных полисилоксанов

CICH=CHCl + HSiCH₃Cl₂ → CICH=CHSiCH₃Cl₂ + Cl₂CH₃SiCH=CHSiCl₂CH₃

Причем в последнем случае мы выделили помимо β-хлорвинилметилдихлорсилана также и 1,2-бис-(метилдихлорсилил) этилен. Было также установлено, что независимо от того, использовался ли в реакции цис- или транс-дихлорэтилен, выходы продуктов конденсации практически не изменялись.

Успешно осуществив перечисленные выше реакции и убедившись, что кроме HSiCl₃ могут быть использованы также и RHSiCl₂, мы в дальнейшем предприняли исследование по использованию иных хлоролефинов в реакции высокотемпературной конденсации с этими гидридсиланами. В качестве хлористого алкенила нами был использован хлористый винил, и с высокими выходами были получены винилтрихлорсилан и винилалкилдихлорсиланы [11—13]

$$CH_2=CHCl+HSiRCl_2\xrightarrow{600^\circ}CH_2=CHSiRCl_2,$$
 (50—60%) где $R=Cl,\ CH_3$ и $C_2H_5.$

Более детальное исследование показало, что оптимальной температурой реакции является 580—590°, а время контакта 20—25 сек. Кроме того, оказалось, что эту реакцию можно проводить гакже и в пустой железной трубе, что сделало ее удобной для практического осуществления. Таким образом, простота аппаратурного оформления процесса, доступность исходных веществ, безопасность и высокие выходы делают этот метод синтеза винилсиланхлоридов самым удобным из всех существующих (прямой синтез, присоединение гидридсиланов к ацетилену, дегидрохлорирование хлорэтилсиланхлоридов).

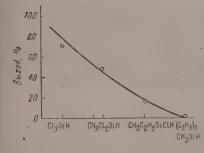
Расширяя этот метод синтеза винилсиланхлорида, мы исследовали [14] в высокотемпературной конденсации с хлористым винилом все гидридсиланы ряда $\mathrm{HSiR}_n\mathrm{Cl}_{3-n}$, где n=0, 1, 2 и 3. При этом оказалось, что лучшие выходы, достигающие 80% от теорет., дают трихлорсилан (n=0), а триалкилсиланы (n=3) вообще не вступают в конденсацию с образованием винилсиланхлоридов (фиг. 1). Проходит иная реакция,

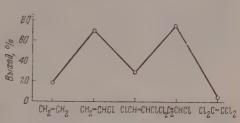
которую в отличие от реакции конденсации мы называем реакцией восстановления:

$$R_3SiH + C1CH = CH_2 \rightarrow R_3SiC1 + CH_2 = CH_2$$

Подобная реакция имеет место и для других гидридсиланов, но доля ее резко уменьшается при переходе от R_3SiH к Cl_2SiH .

Далее нам представлялось интересным исследовать в условиях высокотемпературной конденсации как этилен, так и весь ряд хлорэтиленов, кончая тетрахлорэтиленом [14]. Тетрахлорэтилен вступает в конденсацию с трихлорсиланом, но с наиболее низкими выходами во всем исследуемом ряду (трихлорвинилтрихлорсилан образуется всего с выходом $\sim 5\,\%$) *. Что касается реакции с этиленом [12], то она прошла с





Фиг. 1. Выход винилсиланхлоридов в зависимости от структуры гидридсилана

Фиг. 2. Выход алкенилсиланхлоридов при конденсации HSiCl₃ с этиленом и хлорэтиленами

образованием смеси этил- и винилсиланхлоридов, в которой преобладали последние (70—80%) [12, 14, 15].

$$CH_2 = CH_2 + HSiCl_3 \xrightarrow{600^{\circ}} CH_2 = CHSiCl_3 + H_2$$
 (20%)

$$CH_2 = CH_2 + CH_3HSiCl_2 \xrightarrow{600^\circ} \rightarrow CH_2 = CHSiCl_2CH_3 + H_2$$
 (10%)

Выходы продуктов конденсации в исследуемом ряду хлорэтиленов показывают следующую закономерность при переходе от этилена к тетрахлорэтилену (фиг. 2).

До нашего исследования было известно лишь, что гидридсиланы с этиленом могут реагировать с образованием алкилхлорсиланов по механизму радикального присоединения [19]

$$CH_2 = CH_2 + HSiCl_3 \longrightarrow C_2H_5SiCl_3$$

или по механизму радикальной теломеризации [20]

$$CH_2 = CH_2 + HSiCl_3 \longrightarrow Cl_3Si(CH_2CH_2)_nCH_2CH_3.$$

Поэтому, желая проверить общность вновь обнаруженной реакции гидридсиланов с этиленом, мы изучили взаимодействие трихлорсилана и пропилена в аналогичных условиях [14, 15]. С небольшим выходом (10%) была выделена фракция, состоящая из смеси аллил-и пропенилтрихлорсиланов

$$\mathsf{CH}_2{=}\mathsf{CHCH}_3{+}\mathsf{HSiCl}_3{-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-}\mathsf{CH}_2{=}\mathsf{CHCH}_2\mathsf{SiCl}_3{+}\mathsf{CH}_3\mathsf{CH}{=}\mathsf{CHSiCl}_3$$

^{*}Мак-Би, Робертс и Пуркхауер [18] одновременно с нами подробно исследовали конденсацию тетрахлорэтилена с гидридсиланами. Выход трихлорвинилтрихлорсилана у них достиг 14% при соотношении олефина и трихлорсилана 2:1. Мы брали это соотношение, равное 1:1.

Таким образом, обнаруженный нами третий путь взаимодействия гидридсиланов с олефинами (этилен и пропилен) является новой реакцией в органической химии кремния. Нам представляется, что и эта реакция также является радикальной. Расширяя далее рамки метода, мы решили исследовать в реакции высокотемпературной конденсации хлоролефины аллильного типа, в частности, хлористый аллил и хлористый металлил. Оказалось, что при взаимодействии метилдихлорсилана и трихлорсилана с хлористым аллилом с хорошими выходами (30—40%) образуется соответствующий аллилсиланхлорид [12, 13, 16].

$$CH_2$$
= $CHCH_2Cl+HSiCl_2R \rightarrow CH_2$ = $CH-CH_2SiCl_2R+HCl$ где R = CH_9 и H_4

Обычно в этой реакции отмечаются также очень незначительные количества пропенилсиланхлоридов, которые резко возрастают при проведении процесса в железной трубке.

Хлористый металлил также вступает в реакцию высокотемпературной конденсации с образованием металлил- и изокротилсиланов [12]

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CCH}_2\text{CI} + \text{HSiCI}_2\text{CH}_3 \ \rightarrow \ \text{CH}_2 = \text{CCH}_2\text{SiCI}_2\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHSiCI}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

Интересно отметить, что при радикальном взаимодействии хлористых аллила, металлила, винила, а также этилена и пропилена с гидридсиланами в жидкой фазе происходит присоединение последних по кратной связи непредельного соединения, а в газовой фазе (условия изучаемой нами высокотемпературной конденсации) происходит заме-

Таблица 1

Исходные	соединения	
гидридсиланы	олефины и хлоролефины	Полученные соединения (выход в % от теорет.)
Cl ₃ SiH Cl ₂ CH ₃ SiH Cl ₃ SiH	CH ₂ =CH ₂ CH ₂ =CH ₂ CH ₂ =CH—CH ₃	Cl ₃ SiCH=CH ₂ (17%); Cl ₃ SiC ₂ H ₅ (4%) Cl ₂ CH ₃ SiCH=CH ₂ (12%); Cl ₂ CH ₃ SiC ₂ H ₅ (3%) CH ₂ =CHCH ₂ SiCl ₃ (5%); CH ₃ CH=CHSiCl ₃ (5%)
Cl ₃ SiH CH ₃ Cl ₂ SiH	CICH=CH ₂ CICH=CH ₂	$Cl_3SiCH=CH_2$ (60%) $CH_3Cl_2SiCH=CH_2$ (52%)
C₂H₅Cl₂SiH C₂H₅CH₃ClSiH CH₃Cl₂SiH	CICH=CH ₂ CICH=CH ₂ CICH=CHCl	$C_2H_5Cl_2SiCH=CH_2$ (27%) $C_2H_5CH_3CISiCH=CH_2$ (15%) $CH_3Cl_2SiCH=CHCl(20%)$;
Cl ₂ SiH CH ₃ Cl ₂ SiH	CICH=CCl ₂ CICH=CCl ₂ CICH=CCl ₂	Cl ₂ CH ₃ SiCH=CHSiCl ₂ CH ₃ (18%) Cl ₃ SiCH=CCl ₂ (65%) CH ₃ Cl ₂ SiCH=CCl ₂ (28%)
C ₂ H ₅ Cl ₂ SiH Cl ₃ SiH Cl ₃ SiH	Cl ₂ C=CCl ₂ ClCH ₂ CH=CH ₂	013010112011—0112 (10 /0)
CH ₃ Cl ₂ SiH CH ₃ Cl ₂ SiH	CICH ₂ CH=CH ₂ CICH ₂ C=CH ₂	CH ₃ Cl ₂ SiCH ₂ CH = CH ₂ (30%); CH ₃ Cl ₂ SiCH = CHCH ₃ (5%) Cl ₂ CH ₃ SiCH ₂ C = CH ₂ (15%); CH ₃ Cl ₂ SiCH = C(CH ₃) ₂ (7%) CH ₂
CH ₃ Cl ₂ SiH	CICH=C(CH ₃) ₂	Cl ₂ CH ₃ SiCH ₂ C=CH ₂ (8%); CH ₃ Cl ₂ SiCH=C(CH ₃) ₂ (15%)
Cl ₃ SiH CH ₃ Cl ₂ SiH Cl ₃ SiSiCl ₈	CH ₂ =CCl ₂ CiCH ₂ CH ₂ Cl CH ₂ =CHCl	CH ₃ $Cl_3SiCCl = CH_2$ (3%); $Cl_3SiCH = CH_2$ (16%) $CH_3Cl_2SiCH = CH_2$ (10%) $CH_2 = CHSiCl_3$ (20%); $SiCl_4$ (40%)

щение атома хлора или водорода (в этилене и пропилене) на силильный радикал при сохранении кратной связи. Хлоролефины, дающие высокие выходы в реакции присоединения, дают низкие выходы в реакции высокотемпературной конденсации и наоборот. Таким образом, на основе вышеизложенного можно сделать вывод, что высокотемпературная конденсация гидридхлорсиланов (HSiCl₃, RSiCl₂H) с моно- и полихлоралкенилами является новым общим и удобным методом синтеза непредельных кремнеорганических мономеров (табл. 1).

Эта реакция, по сути дела, является принципиально новым путем образования связи Si—С и может быть названа гомолитическим силилированием. Использование разнообразных хлорарилов в условиях высокотемпературной конденсации также привело к интересным резуль-

атам.

До нашего исследования практическое применение нашли следующие три метода синтеза ароматических кремнеорганических мономеров: а) металлоорганический (реакция Гриньяра) [21]; б) прямое взаимодействие хлорарилов с кремнемедной массой [21, 22]; в) взаимодействие гидридсиланов с ароматическими соединениями при повышенных температурах под давлением, т. е. в жидкой фазе по схеме [23—28]

$$R \longrightarrow + HSi \stackrel{\leftarrow}{\leftarrow} R \longrightarrow Si \stackrel{\leftarrow}{\leftarrow} + H_2$$

Каждый из этих методов имеет существенные недостатки. Проведение реакции Гриньяра в больших масштабах в промышленности встречает большие трудности из-за необходимости отделения продуктов реакции от образующихся в большом количестве галоидных солей магния.

Прямой метод синтеза не дает высоких выходов фенилсиланхлоридов и им в настоящее время невозможно получать мономеры с различными радикалами у кремния, например метилфенилдихлорсилан. Третий метод требует аппаратуры высокого давления. Нами предлагается
четвертый метод синтеза ароматических кремнийорганических мономеров реакцией гидридсиланов с хлористыми арилами при высокой температуре (550—700°) и атмосферном давлении, т. е. в газовой фазе
(реакция конденсации):

$$\mathsf{RCl} + \mathsf{HSiR}_n' \mathsf{Cl}_{3-n} \to \mathsf{RR'SiCl}_{3-n} + \mathsf{HCl}$$

где R — арил; $R'=CH_3$ или C_2H_5 ; n=0,1. Некоторые результаты этой работы частично опубликованы [13, 29—33], и данная статья является

обобщением полученных результатов.

До нашего исследования реакциям этого типа были посвящены два патента [34, 35], причем в обоих указывалось, что осуществление реакции требует наличия катализаторов (медного или палладиевого). Нами показано, что при проведении реакции при 550—700° хлорарилы вполне удовлетворительно без какого-либо катализатора конденсируется с гидридсиланами с образованием арилхлорсиланов. Реакция проводится в пустой кварцевой трубке, нагреваемой в трубчатой печи или каким-либо иным способом, пропусканием смеси арилхлорида и гидридсилана при скоростях подачи смеси, обеспечивающих время контакта от 10 до 100 сек. Таким образом процесс может вестись непрерывно. На соотношение между реакциями конденсации и восстановления существенное влияние оказывает материал трубки. Так, если при 600° и прочих равных условиях синтеза выходы фенилтрихлорсилана и фенилметилдихлорсилана при проведении реакции в кварцевой трубке составляли 52 и 35% соответственно, то при использовании керамической трубки они были 46 и 26%, а трубки из нержавеющей стали марки 1X18H9T

всего лишь 28 и 10% соответственно. В качестве гидридсиланов нами были использованы трихлорсилан, метилдихлорсилан и этилдихлорсилан, и в качестве арилхлоридов — хлорбензол, ρ -дихлорбензол, α - и β -хлорнафталины и различные алкилзамещенные хлорбензола. Во всех случаях продукты конденсации были получены с вполне удовлетворительными выходами. Выходы некоторых полученных этим способом арилсиланхлоридов приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Исходн	ные соединения	
гидридсилан	хлористый арил	Полученные соединения (выход в % от теорет) *
HSiCl ₃	C ₆ H ₆ Cl	C ₆ H ₅ SiCl ₃ (52%) **
HSiCl ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄ C1	p-CH ₃ C ₆ H ₄ SiCl ₃ (55%)
HSiCl ₃	o-CH ₃ C ₆ H ₄ Cl	o-CH ₃ C ₆ H ₄ SiCl ₃ (45%)
HSiCl ₃	p-C1C ₆ H ₄ C1	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ (29%); $p\text{-Cl}_3\text{Si}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ (15%)
HSICl ₃	2,3-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ C1	2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ SiCl ₃ (50%)
HSiCl ₃	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ C1	$2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2SiCl_3$ (50%)
HSiCl ₃	α-C ₁₀ H ₇ C1	α-C ₁₀ H ₄ SiCl ₃ (60%) **
HSiCl ₃	β-C ₁₀ H ₇ C1	β-C ₁₀ H ₇ SiCl ₃ (48%)
HSiCl ₃	C ₆ H ₅ CH=CH ₂ Cl	$C_8H_5CH=CH_2SiCl_3$ (75%)
HSiCl ₃	p-CH ₂ =CHC ₆ H ₄ Cl	$p\text{-CH}_2$ =CHC ₆ H ₄ SiCl ₃ (25%)
CH ₃ SiHCl ₃	C ₆ H ₅ Cl	C_6H_5 —SiCl ₂ CH ₃ (35%)
CH ₃ SiHCl ₂	p-CIC ₆ H ₄ CI	$p\text{-CIC}_6\text{H}_4\text{SiCl}_2\text{CH}_3$ (20%); $p\text{-(CH}_3\text{Cl}_2\text{Si})\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_2\text{CH}_3$ (8%)
CH ₃ SiHCl ₂	α-C ₁₀ H ₇ Cl	α-C ₁₀ H ₇ SiCl ₂ CH ₃ (49%)
CH ₃ SiHCl ₂	β-C ₁₀ H ₇ CI	β-C ₁₀ H ₇ SiCl ₂ CH ₈ (40%)
C ₂ H ₅ SiHCl ₂	α-C ₁₀ H ₇ Cl	α -C ₁₀ H ₇ SiCl ₂ C ₂ H ₅ (19)
C ₆ H ₅ SiHCl ₂	C ₆ H ₅ Cl	$(C_6H_5)_2SiCl_2$ (35%)

* Выходы даны на исходный гидридсилан. ** В условиях прямого синтеза выход C_6H_5 SiCl $_3$ и $C_{10}H_7$ SiCl $_3$ не превышает 25%] [22, 37].

Таким образом, указанный метод является общим для получения любых арилхлорсиланов с тремя или двумя атомами хлора у кремния. В последнее время универсальность метода была расширена использованием вслед за моногидридсиланами и дихлорсилана, позволяющего синтезировать алкенил- и арилдихлорсиланы (RHSiCl $_2$ [36]). Надо полагать, что в условиях высокотемпературной конденсации могут быть использованы и соединения кремния с тремя атомами водорода, а также силан (SiH $_4$).

Как видно из табл. 2, выходы мономеров при проведении высокотемпературной конденсации примерно те же, что и при каталитическом взаимодействии ароматических соединений с гидридсиланами, а в некоторых случаях и выше.

Варьируя время контакта для каждой данной температуры реакционной зоны всегда можно добиться количественного вступления гидридсилана в реакцию. Интересно отметить, что максимальные выходы арилхлорсиланов, полученные при различных температурах и различном времени контакта, примерно одинаковы. Поэтому оказалось возможным построить зависимость между временем контакта и температурой реакционной зоны для получения максимального выхода арилхлорсилана. Такая зависимость для фенилтрихлорсилана (максимальный выход 50%) представлена на фиг. 3.

Наряду с основной реакцией получения арилхлорсилана, арилхлорид и гидридсилан взаимодействуют по схеме (реакция восстановления)

а эту побочную реакцию в случае хлорбензола уходит до 30% исходого гидридсилана, в случае хлорнафталина эта реакция проходит в веньшей степени. Кроме того, в незначительной степени протекает также реакция пиролиза исходного гидридсилана с выделением водорода кремния, например для HSiCl₃, по схеме

$$4 \text{ HSiCl}_3 \rightarrow 3 \text{ SiCl}_4 + \text{Si} + \text{H}_2.$$

Взаимодействие гидридсиланов с хлористыми арилами при атмосферном авлении в газозой фазе протекает по совершенно иному механизму, несели взаимодействие тех же реагентов в жидкой фазе. В случае неката-

итического жидкофазного взаимодействия сновными продуктами реакции являются рилхлорсилан, четыреххлористый кремний и одород и не происходит выделения хлоритого водорода. По представлениям Барри, Гилькей и Хук [28], реакция проходит по мезанизму электрофильного замещения. Схема заимодействия, например хлорбензола и трилорсилана, может быть изображена следующим образом

$$C_6H_5Cl + 2HSiCl_3 \rightarrow C_6H_5SiCl_3 + SiCl_4 + H_2.$$

Основными продуктами каталитического жидсофазного взаимодействия хлорарила и гидвидсилана является хлорарилсиланхлорид и
водород, т. е. реакция проходит по схеме

$$C_6H_5Cl+HSiCl_3 \longrightarrow ClC_6H_4SiCl_3+H_2$$
.

Фиг. 3. Зависимость между временем контакта и температурой реакционной зоны при получении фенилтрихлорсилана с максимальным выходом $(\sim 50\%)$

сновными продуктами газофазного взаимодействия арилхлоридов с гидридиланами являются арилсиланхлорид и хлористый водород

$$C_6H_5Cl+HSiCl_3 \longrightarrow C_6H_5SiCl_3+HCl.$$

В качестве побочных продуктоз образуются ароматический углеводород, етыреххлористый кремний и водород:

$$C_6H_5Cl+HSiCl_3 \longrightarrow C_6H_6+SiCl_4$$

 $4HSiCl_3 \longrightarrow 3SiCl_4+Si+2H_2$

Ірохождение газофазного взаимодействия гидридсиланов с хлористыми рилами лишь при высоких температурах, а также наиболее успешное ротекание реакции именно в пустой трубке, т. е. при минимальной вечине поверхности стенок, заставляет предлоложить, что данная реакия носит радикальный характер. Хорошо известно, что гидридсиланы при высоких температурах легко распадаются на радикалы Н и Si≡.

Детальным исследованием механизма взаимодействия органохлориов с кремнегидридами было показано, что реакции конденсации (1) и осстановления (2) являются параллельными:

$$RCI + HSi \longrightarrow RSi - +HCI$$
 (1)

$$RCI + HSi \longrightarrow CISi + RH$$
 (2)

обоих случаях действующим началом служит силильный радикал ·Si—· Іри протекании конденсации силильный радикал в промежуточной стаии образует при помощи π-электронов ароматического кольца или двойной связи л-комплекс, который, распадаясь при столкновении с молекулой кремнегидрида, дает продукт конденсации, например:

$$C1 + si \leftarrow C1$$

$$-si \leftarrow Si \leftarrow Si \leftarrow + HC1 + si \leftarrow Si$$

В случае восстановления атака силильного радикала направляется непосредственно на атом хлора хлористого арила или алкенила:

$$R \cdot CI + \cdot Si \longrightarrow R' + CISi \longrightarrow R' + HSi \longrightarrow RH + \cdot Si \longrightarrow R$$

Как видно из схемы, в обоих случаях вновь генерируется силильный

радикал, который и служит продолжателем цепи.

Таким образом, высокотемпературные реакции гидридсиланов с хлористыми арилами и алкенилами являются новым видом радикального взаимодействия гидридсиланов с указанными соединениями. Интересно отметить, что использование в реакции бромистых арилов или алкенилов приводит к почти количественному протеканию реакции по схеме восстановления.

$$RBr + HSi \rightarrow RH + BrSi$$

Эта же реакция начинает преобладать при постепенном переходе от

трихлорсилана к триалкилсиланам.

В свете вышеизложеного можно было ожидать, что $Cl_3SiSiCl_3$, который при высоких температурах распадается на силильные радикалы, также должен был бы реагировать, в частности, с хлористым винилом по аналогичной схеме. Действительно, при совместном пропускании хлористого винила и гексахлордисилана через кварцевую трубку, нагретую до 600°, образуется винилтрихлорсилан [14, 17]

$$Cl_3SiSiCl_3 + ClCH = CH_2 \xrightarrow{600^{\circ}} Cl_4Si + Cl_3SiCH = CH_2$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокотемпературная конденсация этилена с кремнехлороформом. Через пустую стеклянную трубку (длина 1000~мm, диаметр 15~мm) нагретую до 600° , пропускался со скорость 15~л/час этилен. В эту же трубку из капельной воронки было добавлено 485~г кремнехлороформа со скоростью 1~капля в секунду. Перегонкой конденсата на колонке выделено 185~г исходного Cl_3SiH , 50~mл SiCl_4 и 80~г фракции с т. кип. $90-98^\circ$. Повторной перегонкой этой фракции на колонке выделено 40~г чистого (на основании спектров KPC) винилтрихлорсилана с т. кип. $92-93^\circ$ и 35~г фракции с т. кип. $93-98^\circ$, которая на основании анализа спектра KPC состоит из 50~% этилтрихлорсилана и $\sim 50~\%$ винилтрихлорсилана. Таким образом, выход винилтрихлорсилана равен 17~% на вошедший в реакцию кремнехлороформ.

Кроме того, в колбе после перегонки осталось 100 г неперегоняющейся дымящей на воздухе густой жидкости. Количество этого, вероятно заполимеризовавшегося, этилена значительно возрастает при проведении реакции при 700°. Пропилен в аналогичных условиях также обра-

зует подобный полимер.

В аналогичных условиях проводились все остальные реакции, если один компонент — газ. Что касается двух компонентов жидкостей, то техника проведения синтеза также не отличается от приведенной выше. $extsf{T}$ емпература конденсации в большинстве случаев была равна 600°

(см. табл. 1).

Синтез фенилтрихлорсилана. Реакция проводилась в пустой кварцевой трубке диаметром 8 мм и длиной рабочей (нагреваемой) части 1800 мм. Температура реакционной зоны замерялась термопарой, вставленной внутрь трубки. В дозатор (бюретка Баландина или автоматическая шприцевая бюретка) помещалась смесь хлорбензола 225 г (2 М) и трихлорсилана 135,5 ε (1 M). Смесь подавалась в трубку со скоростью 45 г/час (что соответствует времени контакта 15 сек.) при температуре реакционной зоны 680°. По выходе из реакционной трубки пары поступали в холодильник Либиха, где конденсировались и собирались в приемнике. Для улавливания остатков несконденсировавшегося трихлорсилана после приемника ставилась ловушка, охлаждаемая ацетоном с сухим льдом. Было собрано конденсата 330 г. При разгонке на колонке в 40 теоретических тарелок были выделены следующие продукты: трихлорсилан (т. кип. 31—33°) — 1,5 г; четырехлористый кремний (т. кип. 55—57°) — 47,6 г; бензол (т. кип. 78—80°) — 15,8 г; хлорбензол (т. кип. 129—132°) — 118,7 г; фенилтрихлорсилан (т. кип. 198—201°) — 110,5 г; остаток -- 6,3 г.

Таким образом, выход фенилтрихлорсилана, считая на исходный трихлорсилан, составил 52%. Остальные синтезы отличаются лишь температурой реакционной зоны и временем контакта и здесь не приводятся.

выводы

1. Высокотемпературная конденсация (600—700°) хлористых алкенилов и арилов с гидридсиланами в проточной системе при атмосферном давлении является общим методом синтеза алкенил- и арилсиланхлоридов. На основе этого нового метода разработаны синтезы ряда кремнеорганических мономеров, отличающиеся от ранее известных своей простотой и высокими выходами.

2. Предложена схема взаимодействия в реакции высокотемпературной конденсации гидридсиланов с хлористыми алкенилами и арилами с

участием свободных радикалов.

3. Обнаружена новая реакция гидридсиланов с олефинами, ведущая к образованию алкенилсиланхлоридов.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 27.VI.1959 Дополнения вписаны 24.IX.1960

ЛИТЕРАТУРА

- 1. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров и Н. Г. Максимова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1954.
- хим. н. 1959, 1954.
 2. В. Ф. Миронов и В. В. Непомнина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1231.
 3. В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, А. Д. Петров и Н. А. Задорожный, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 247.
 4. С. L. Agry, J. Amer. Chem. Soc. 71, 300 (1949).
 5. С. H. Wagner, A. N. Pines, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3567 (1949).
 6. С. L. Agry, W. Hilling, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3899 (1952).
 7. H. Murata, J. Chem. Phys. 21, 181 (1953).
 8. В. Ф. Миронов и Л. А. Лейтес, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 2051.
 9. С. Еатьоп, Organosilicon compounds, London, 1960.
 10. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Команич, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1393.

1957, 1393. 11. В. Ф. Миронов и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. сt. 1958, 787. 12. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров и В. В. Писаренко, Докл. АН СССР 124, 102

А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. А. Пономаренко, С. И. Садыхзаде и Е. А. Черны шев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 954.

14. В. Ф. Миронов, Coll. czech. chem. commun. 25, 2167 (1960).

15. В. Ф. Миронов, Автор. свид. 126883, 1959.

16. В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1862.

- 17. В. Ф. Миронов, Автор. свид. 130884, 1960. 18. Е. Т. М. с. Вее, С. W. Roberts, G. W. R. Puerckhauer, J. Amer. Chem. Soc. 79,
- 2326 (1957). 19. М.Г. Воронков, Н.Г. Романова и Л.Г. Смирнова, Chem. Listy **52**, **64**0 ((1958).

20. Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1333.

- 21. К. А. Андрианов, Кремний органические соединения, Госхимиздат, М., 1955.
- К. А. А н д р и а н о в, Кремнииорганические соединения, 1 осхимиздат, М., 1955.
 С. А. Голубцов, Сб. «Химия и практическое применение кремнеорганических соединений», т. 1, изл. ЦБТИ, Л., 1958, стр. 36.
 Е. П. М и х е е в, Г. Н. М а л ь н о в а, А. Л. К л е б а н с к и й, С. А. Голубцов и Н. П. Ф и л и м о н о в а, Сб. «Химия и практическое применение кремнеорганических соединений», т. 1, изл. ЦБТИ, Л., 1958, стр. 85.
 Н. Н. Т и ш и н а, К. А. А н д р и а н о в, С. А. Голубцов, М. И. К а ф ы р о в, Р. Л. Д а р а ш к е в и ч, В. К. Б я л к о и В. В. В а в и л о в, Сб. «Химия и практиче-
- ское применение кремнеорганических соединений», т. 1, изд. ЦБТИ, Л., 1959, стр. 91.

Г. Н. Мальнова, Е. П. Михеев, А. Л. Клебанский, С. А. Голубцов и Н. П. Филимонова, Докл. АН СССР 117, 623 (1957).
 Г. Н. Мальнова, Е. П. Михеев, А. Л. Клебанский и Н. П. Филимоно-

- ва, Докл. АН СССР 123, 693 (1958). 27. К. А. Андрианов, И. А. Зубков, В. А. Семенова и С. И. Михайлов, Ж. прикл. химии 32, 883 (1959).
- А. Баггу, J. W. Gilkey, D. E. Hook, Industr. and Engng. Chem. 51, 131 (1959).
 М. Е. Долгая, Е. А. Чернышев, ЛиГуан-лнан, Сб. «Химия и практическое применение кремнеорганических соединений», т. 1, изд. ЦБТИ, Л., 1958, стр. 99.
 Е. А. Чернышев, ЛиГуан-лиан и А. Д. Петров, Докл. АН СССР 127,

808 (1959). 31. Е. А. Чернышев, ЛиГуан-лиани А. Д. Петров, Автор свид. 124441, 1959. 32. Е. А. Чернышев, Coll. czech chem. commun. 25, 2, 161 (1960).

33. А. Д. Петров, Е. А. Чернышеви ЛиГуан-лиан, Докл. АН СССР 132, 1099 (1960)

34. P. Mohler, J. E. Sellers, пат. США 2598436; Chem. Abstrs. 3875 (1953).

35. Англ. пат. 782333; Chem. Abstrs. 52, 3859 (1958)

- 36. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и Г. В. Одабашян, Докл. АН СССР 126, 1009 (1959).
- 37. П. С. Санин и А. П. Петров, Ж. общ. химии 27, 926 (1957)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР отделение химических наук

1960. № 12

В. Н. ЗГОННИК, В. А. КРОПАЧЕВ, Н. И. НИКОЛАЕВ и Б. А. ДОЛГОПЛОСК

РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С СОЛЯМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

СООБЩЕНИЕ 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛИТИЙЭТИЛА С ТРЕХХЛОРИСТЫМ ТИТАНОМ

Литературные данные о взаимодействии металлоорганических соединений с солями титана относятся, главным образом к реакциям алюминий [1, 2], магний- или литийорганических соединений [2—4] с производными четырехвалентного титана (галогенидами, алкоксипроизводными). По общепринятой схеме реакции, предложенной Джильманом [4], процесс включает несколько стадий, на каждой из которых происходит восстановление титановой соли

$$RM + TiX_4 \rightarrow RM \cdot TiX_4 \rightarrow MX + RTiX_3 \rightarrow R \cdot + TiX_3$$

Далее предполагается, что подобным же образом процесс может протекать до образования TiX2 и металлического титана. К аналогичным выводам пришли Фридлендер и Оита [2], изучавшие взаимодействие ли-

тийэтила с четыреххлористым титаном.

В качестве одного из доказательств наличия радикальной стадии ряд исследователей принимает способность реакционной системы к инициированию полимеризации олефинов и диенов [2, 4, 5]. В предыдущей работе [6] нами были приведены результаты некоторых опытов по взанмодействию литийэтила с четыреххлористым титаном. В настоящем исследовании изучено взаимодействие литийэтила с кристаллической фиолетовой α -модификацией треххлористого титана в углеводородных средах. Реакция между указанными соединециями начинается уже при довольно низких температурах (—40°) и сопровождается изменением окраски осадка от фиолетовой до зеленой. Появление зеленой окраски раствора указывает на образование растворимых новых металлорганических соединений или их комплексов. При новышении температуры окраска изменяется до бурой и далее — до черной (образование восстановленных форм титана). Смешение раствора литийэтила с суспензией треххлористого титана при компатной температуре приводит к сильно экзотермической реакции с выделением газообразных продуктов.

Образование осадков зеленого цвета при взаимодействии хлоридов титана с алюминийорганическими соединениями обычно связывается с появлением титаноорганических соединений [7, 8] трехвалентного титана. Проведенные нами предварительные опыты показали, что образовавшиеся осадки содержат металлорганические соединения, которые не удаляются при промывании продукта реакции органическими растворителями. При разложении промытого осадка водой или спиртом выделяются соответствующие количества этана, что может быть связано с наличием либо алкилгалогенидов титана, либо нерастворимого ком-

плекса галогенида титана с литийэтилом.

Реакция взаимодействия изучалась нами при температурах 0, 20, 55 и 100° и при различных молярных соотношениях литийэтила и треххлористого титана. В предварительно прогретую при 250° в вакууме и заполненную азотом или аргоном ампулу вливали раствор литийэтила в октане или нонане, ампулу термостатировали и при перемешивании добавляли измельченный треххлористый титан. В некоторых опытах порядок прибавления реагентов был обратным — раствор литийэтила прибавляли к суспензии треххлористого титана в углеводороде. Газы, выделяющиеся при реакции, собирали в газометр или бюретку; реакционную смесь выдерживали при заданной температуре от 2 до 26 час., продували сухим азотом или аргоном и все газы собирали в тот же газометр. В ряде опытов ампулу центрифугировали, отделяли раствор декантацией, добавляли растворитель, вновь центрифугировали и определяли количество оставшегося в растворе литийэтила по этану, выделяющемуся при разложении раствора водой. Отдельно определялось количество и состав газа, выделяющегося при разложении отмытого осадка.

Таблица 1 Выход газов реакции и их состав

Номер опыта	Молярное отношение	Темпера- тура	Выход % от теорет.	Состав газовой смеси %				
	LiC ₂ H ₈ /TiCl ₈	°C		этан	этилен	бутан		
1 2 3 4 5 6 7 8	0,63 1,35 1,36 1,78 2,12 1,95 1,82 1,96	0 0 55 100 0 55 100	22 14 60 81 8 49 80 72	62 55 65 60 68 61 53 42	19 27 19 25 20 27 30 50	19 18 16 15 12 12 17 8		
9 10 11	3,5 6,15 6,97	55 100 100	73 89 100	35 31 38	49 64 53	16 5 9		

Из табл. 1 видно, что на состав газа реакции в большей степени влияет соотношение реагентов, чем температура реакции. При эквимолекулярных соотношениях и даже при соотношениях, близких к 2:1, в газе реакции преобладает этан, составляющий в среднем 56%; при соотношениях, больших чем 2:1, становится заметным увеличение количества этилена. В опытах со значительным преобладанием литийэтила (6:1; 7:1) количество этилена в газе превышает количество этана.

Выход газообразных продуктов увеличивается при повышении температуры реакции и при 100° поиближается к количественному, считая на весь литийэтил, взятый в реакцию. Следует отметить, что даже при низкой температуре выделение газа проходит в течение нескольких минут. Но для завершения реакции смесь во всех случаях выдерживали длительное время (несколько часов). Как видно из табл. 1, выходы газов при низких температурах составляет 10-20%, и в составе газа преобладает этан. Отсюда можно было бы сделать вывод о том, что в этих опытах этилен, выделяющийся одновременно с этаном, частично полимеризуется. Однако в тех опытах, в которых после отделения газообразных продуктов производилось разложение реакционной смеси водой, было установлено, что при этом вся углеводородная часть выделяется в виде этана, и суммарный выход углеводородов оказывался близким или равным теоретическому. Так, например, в опыте 1, проведенном при 0°, 22% углеводородной части было выделено в виде газа реакции, а при разложении осадка найдено еще 78% в виде этана. В другом опыте газ реакции и газ разложения оставшейся реакционной смеси были собраны вместе. В этом случае общий выход углеводородной части составил также почти 100%, считая на взятый в реакцию литийэтил. При этом

газ содержал 83% этана, 12% этилена и 4% бутана.

Из сказанного следует, что в этих условиях не происходит полимеризации этилена, образующегося в результате реакции. При температуре 100° и выше приходится учитывать возможность термического разложения литийэтила [9]. Однако этот процесс протекает с несравненно меньшей скоростью, чем разложение литийэтила в комплексе с треххлористым титаном. Реакция взаимодействия треххлористого титана е литийэтилом происходит при температуре 100° почти мгновенно, в то время как термическое разложение литийэтила в тех же условиях протекает только на 25% за 14 час. Состав газов, образующихся в каждом из указанных случаев, приведен в табл. 2 для двух характерных опытов.

Таблица 2 Состав газообразных продуктов разложений литийэтила в нонане при 100°

		Coc	тав газа	%		
Вещество	Продолжитель- ность реакции час	этан	этилен	бутан	Выход углеводородов % (от взятого в ре- акцию LiC ₂ H ₅)	
LiC ₂ H ₅ LiC ₂ H ₅ + TiCl ₃	14 Очень быстро	15 31	70 64	15 5	25 89	

Количество двуххлористого титана, образующегося при различных реакциях, обычно устанавливают [10, 11] по водороду, выделяющемуся при гидролизе осадка. Найдено, что реакция протекает по схеме

$$2\text{Ti}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Ti}^{3+} + 2 \text{OH}^- + \text{H}_2$$

Нами установлено, что при гидролизе продуктов, образующихся в результате реакции литийэтила с треххлористым титаном, выделяется такое количество водорода, которое в ряде случаев в несколько раз превосходит ожидаемое по стехиометрическому уравнению (если учитывать возможность образования водорода только за счет двуххлористого титана). При гидролизе осадка (водой или слабой соляной кислотой) он переходит в раствор, что прямо указывает на отсутствие в продуктах реакции металлического титана.

Другим источником водорода при реакции гидролиза осадка мог быть литийгидрид, образование которого возможно при распаде литийэтила по схеме

$$LiC_2H_5 \rightarrow LiH + CH_2 = CH_2$$

Такой распад действительно имеет место, но при температурах выше 100°. Как уже отмечалось выше, в присутствии треххлористого титана

Таблица З Количество водорода, выделяющегося при гидролизе продуктов взаимодействия LiC₂H₅ с TiCl₃

**		Продолжи-	Темпера-	Количество водорода %		
Номер по пор.	Мэлярное соотношение LiC₂H₅/TiCl₃	тельность реакции час.	тура реакции °С	LiC₂H₅	TiCl ₃	
1 2 3 4 5	1,0 2,3 1,5 3,5 1,8 6,0	3 72 6 6 4	0 20 55 55 400 400	41 28 59 73 70 78	93. 130 180 - 500 256 960	

реакция разложения литийэтила идет значительно более энергично и при более низких температурах. При температурах 55 и 100° этот процесс протекает с большой скоростью, причем на $1\,M$ треххлористого титана в наших опытах разлагалось до $7\,M$ литийэтила (табл. 3).

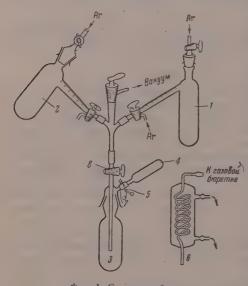
Из приведенных данных следует сделать вывод о том, что галогениды титана катализируют разложение литийэтила в сторону образования

гидрида лития и этилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Литийэтил готовили по обычной методике в бензольном растворе в атмосфере аргона или азота из металлического лития и хлористого этила при 40°. Треххлористый титан получали из TiCl₄ восстановлением в токе водорода при 800—900° в трубке с силитовым стержнем. От образовавшейся кристаллической фиолетовой α-модификации треххлористого титана отгоняли избыток четыреххлористого титана в вакууме или отмывали его гексаном. Растворители: нонан, бензол, гексан очищали концентрированной серной кислотой, кипятили и перегоняли над натрием в атмосфере инертного газа.

Взаимодействие литийэтила с треххлористым титаном. Реакцию вза- имодействия проводили в приборе, собранном по схеме, изображенной на фиг. 1. Ампулу 3 предварительно тренировали, прогревая ее до 250—



Фиг. 1. Схема прибора: 1 — сосуд Шленка с лятийэтилом; 2 — сосуд Шленка с ноионом над Na; 3 — ампула-приборик: 4 — ампула для ТіСів; 5 — зажим; 6 — змеевиковый холодильник; 7 — отросток; 8 — кран

300° при откачивании до 1 мм и затем, заполняя инертным газом, операцию повторяли 2-3 раза. Из сосуда 1 в ампулу 3 вливали бензольный раствор литийэтила (например 20 мл при концентрации $0,52~M/{\it A})$, бензол отгоняли в вакууме через отросток 7 и к оставшемуся кристаллическому литийэтилу приливали из сосуда 2 отмеренное количество нонана или гексана. На отросток 7 в токе аргона надевали ампулку с треххлористым титаном и закрывали ее зажимом 5. При закрытом кране 8 объединяли верхнюю часть прибора, и в токе аргона присоединяли небольшой змеевиковый холодильник 6, соединенный с газовой бюреткой. Ампулу 3 с раствором литийэтила в нужном растворителе термостатировали, открывали кран 8 и зажим 5 и присыпа-ЛИ измельченный треххлори-

стый титан. При этом немедленно начиналось выделение газа, раствор и осадок приобретали темно-зеленую окраску. Операция присыпания треххлористого титана занимала \sim 5 мин. Смесь выдерживали при заданной температуре до прекращения выделения газа. Затем приборчик продували аргоном, собирая газ в ту же бюретку.

Разложение продуктов реакции. После отделения газообразных продуктов реакции закрывали кран 8, отъединяли холодильник 6 и газовую бюретку и присоединяли тройник, аналогичный использованном

ранее. В токе аргона снимали ампулу 4 и присоединяли холодильник 6к отростку 7. Через тройник и кран 8 приливали воду или слабую соляную кислоту. Выделяющиеся газы собирали и анализировали. В ряде опытов осадок предварительно промывали следующим образом. Сняв при продувании аргона через кран 8 верхнюю часть со шлифом с ампулы 3, закрывали ее и центрифугировали (4 тыс. об/мин, 30—40 мин.); раствор декантировали в специально приготовленную ампулу, добавляли свежую порцию растворителя, взбалтывали и повторяли центрифугирование. Промытый таким образом осадок обрабатывали водой, как описано выше. При попытках отделить осадок фильтрованием было установлено, что он настолько диспергирован, что не удерживается стеклянным пористым фильтром.

Термическое разложение литийэтила. Для разложения взято 19,7 мл литийэтила $(0.52\,M/\it{n})$ в бензоле; бензол отогнан в вакууме и заменен н. нонаном. Ампула помещена в термостат при 98°. За 19 час. выделилось 49,6 мл газа (Н.Т.Д). Прибор продут аргоном, газ собран и анализирован. Найдено: C₂H₄ 34,8 мл; C₂H₆ 7,3 мл; C₄H₁₀ 7,5 мл. Оставшаяся смесь разложена слабой соляной кислотой, в выделившемся газе найдено: \dot{H}_2 32,5 мл, C_2H_6 156 мл. При пересчете установлено, что таким образом учтено 93% всей углеводородной части взятого в реакцию

дитийэтила.

Газовый анализ проводился: 1) методами газожидкостной хроматографии; 2) поглощением этилена раствором сернокислой ртути или бромной водой; сжиганием водорода над палладием на асбесте, а углеводородов — над окисью меди.

выводы

1. Литийэтил взаимодействует с треххлористым титаном при низких температурах с образованием этана, этилена и бутана, причем состав газа определяется соотношением реагирующих компонентов.

2. Галогениды титана катализируют разложение литийэтила на эти-

лен и гидрид лития.

Институт высокомолекулярных соединений Академии наук СССР

Поступило 11.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

- 1. D. F. Herman, W. K. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3877 (1953).
 2. H. N. Friedlender, K. Oita, Industr. and Engng. Chem. 49, 11, 1885 (1957).
 3. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, Angew. Chemie 69, 213 (1957).
 4. H. Gilman, R. G. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1243 (1940); J. Organ. Chem. 10, 505 (1915); Ван Фо-сун, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 469.
 5. С. D. Nenitzescu, J. Giresicahuch, А. Huch, Angew. Chemie 68, 438 (1956).
 6. В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, И. М. Геллер и М. Н. Зеленина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 1044.
 7. D. S. Breslow, N. R. Newburg, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5072 (1957).
 8. G. Wilkinson, J. M. Birming am, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4281 (1957).
 9. К. Ziegler, Brennstoff-Chemie 33, 193 (1952).
 10. С. Ф. Белов и Д. Н. Иванова, Заводск. лаборатория 12, 1415 (1956).
 11. D. F. Herman, W. K. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3882 (1953).

И. Л. КНУНЯНЦ и Ю. А. ЧЕБУРКОВ

НЕНАСЫЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРИФТОРМЕТИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

СООБЩЕНИЕ 1. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ В β,β -ДИТРИФТОРМЕТИЛАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЕ

 β , β -дитрифторметилакриловая кислота (I), полученная при изомеризации β , β -дитрифторметил- β -пропиолактона [1], легко этерифицируется этанолом, давая соответствующий сложный эфир (II)

$$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array} \hspace{-0.5cm} \text{C=CH-COOH} \xrightarrow{C_2H_5OH} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array} \hspace{-0.5cm} \text{C=CH-COOC}_2H_5 \end{array}$$

Как кислота, так и ее эфир при нагревании с раствором щелочи минерализуются с потерей атомов фтора, однако в кислой среде, в жестких условиях (200° , под давлением), удалось осуществить присоединение воды к кислоте (I). При этом была получена β , β -дитрифторметил- α -оксипропионовая кислота (III), которая по своим свойствам отличается от β -оксикислоты, описанной ранее [1]

$$CF_3$$
 $C=CH-COOH+H_2O$ $\xrightarrow{H^+}$ CF_3 $CH-CH-COOH$ OH OH (III)

В отличие от воды аммиак присоединяется к эфиру (II) в мягких условиях, при -80° , давая при этом этиловый эфир гексафторвалина (IV)

$$CF_3$$
 $C=CH-COOC_2H_5+NH_3$ CF_3 $CH-CH-COOC_2H_5$ NH_2 (IV)

Строение его было доказано омылением в кислой среде и превращением полученного гексафторвалина (V) в α -охсикислоту (III)

$$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \\ \text{NH}_2 \\ \end{array} \\ \text{CH-CH-COOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{H+}} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \\ \end{array} \\ \text{CH-CH-COOH} \xrightarrow{\text{H}_{\text{NO}_2}} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \\ \text{OH} \\ \end{array} \\ \text{OH} \\ \end{array}$$

Из сложного эфира гексафторвалина (IV) не удается получить амид гексафторвалина при действии аммиака. Во всех случаях (аммиак в эфире, спирте, воде, жидкий аммиак) происходит минерализация и удаление атомов фтора из молекулы.

Амид гексафторвалина (VIII) был получен из хлорангидрида β , β -дитрифторметилакриловой кислоты, причем в то время как анилин и пиперидин реагируют с хлорангидридом, давая амиды β , β -дитрифторметилакриловой

кислоты (VI) и (VII), аммиак при этом еще и присоздиняется по двойной связи

$$\begin{array}{c} CF_{3} \\ CH-CONC_{5}H_{10} \\ CF_{3} \\ CF_{3} \\ CH-CH-CONH_{2} \\ (VIII) \\ CF_{3} \\ CF_{3} \\ CH-CH-CONH_{2} \\ (VIII) \\ CF_{3} \\ CF_{3} \\ CH-CH-CONH_{2} \\ (VIII) \\ CF_{3} \\ CF_{3} \\ CF_{3} \\ CF_{3} \\ CH-CH-CONH_{2} \\ (VIII) \\ CF_{3} \\ CF_{3} \\ CF_{3} \\ CF_{3} \\ CF_{3} \\ CH-CH-CONH_{2} \\ (VIII) \\ CF_{3} \\ CF_{3} \\ CF_{3} \\ CF_{3} \\ CH-CH-CONH_{2} \\ (VIII) \\ CF_{3} \\ CF_{4} \\ CF_{5} \\$$

Строение амида (VIII) было доказано превращением в α-оксикислоту (III) при действии азотистой кислоты

Как было показано ранее, пиперидин в отличие от аммиака замещает атом фтора в трифгорметильной группе, в фенилперфторизобутилене [2]

$$\begin{array}{c} CF_3 \\ CF_3 \\ CF_3 \end{array} C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_2 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_3 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_3 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_3 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_3 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_3 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_3 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_3 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_3 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_3 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_3 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_3 \\ CF_3 \end{array} } C = CF - \underbrace{ \begin{array}{c} C_5H_{10}N - CF_3 \\ CF$$

В случае эфира β , β -дитрифторметилакриловой кислоты не происходит замещения в трифторметильной группе и пиперидин, так же как и аммиак присоединяется по кратной связи с образованием этилового эфира β , β -дитрифторметил- α -N-пиперидилпропионовой кислоты (IX)

$$\begin{array}{c}
CF_3 \\
CF_3
\end{array}
C=CH-COOC_2H_6+NC_5H_{11} \longrightarrow CF_3 \\
CF_3
\end{array}
CH-CH-COOC_2H_5 \qquad (IX)$$

Строение эфира (IX) наряду с аналогией строения продуктов присоединения аммиака и воды подтверждается легким удалением всех атомов фтора при щелочном гидролизе

при щелочном гидролизе
$$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array} \\ \text{CH-CH-COOC}_2\text{H}_5 + 8\text{NaOH} \longrightarrow \text{NaOOC--CH}_2\text{--CH--COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \\ \text{NC}_5\text{H}_{10} \\ + 6\text{NaF} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \\ \end{array}$$

Легкое омыление в присутствии оснований трифторметильной группы, связанной с насы-цейным атомом углерода, имею-цим хотя бы один достаточно подвижный атом водорода, широко известно в литературе. Так,

например, легко омыляется фтор в диарилтрифторэтанах ${\rm Ar} \over {\rm Ar}$ ${\rm CH-CF_3}$ [3], в этилозом эфире α -трифторметилпропионовой кислоты ${\rm CF_3} \over {\rm CH_3}$ ${\rm CH-COOC_2H_5}$ [4].

Сн₃. В то же время трифгорметильная группа охазывается прочной и не омыляется в соединениях, где атом водорода в α-положении либо отсутствует

как в диарилокситрифторметилметанах Ar C CF_3 [5] и в α -окси- α -трифтор-OH

метилпропионовой кислоте CF_3 $C-COOC_2H_5$, либо подвижность его умень-

шена подачей электронов соседней группой, как в трифторизобутиловом спирте или трифторизобутиламине ${}^{\mathrm{CF}_3}_{\mathrm{CH}}$ ${}^{\mathrm{CH}_2\mathrm{OH}}_{\mathrm{CH}_3}$ ${}^{\mathrm{CH}}_{\mathrm{CH}_2\mathrm{NH}_2}$ [4].

Поэтому предложенный Мак-Би для подобных соединений механизм омыления трифторметильной группы включает первичную атаку аниона с отрывом протона в α -положении [4]

$$CF_3-CH \bigg\langle +\overline{A} \longrightarrow CF_3-\overline{C} \bigg\langle \stackrel{-\overline{F}}{--} CF_2=C \bigg\langle \stackrel{\overline{A}}{\longrightarrow} A-CF_2-\overline{C} \bigg\rangle \text{ и т. д.}$$

Минерализация фтора при действии аммиака или щелочи на эфиры β,β-дитрифторметилакриловой кислоты и гексафторвалина, кислоты: β,β-дитрифторметил-α-оксипропионовую — все это является косвенным подтверждением такого порядка присоединения воды, аммиака и пиперидина к β,β-дитрифторметилакриловой кислоте и ее эфиру, при котором водород оказывается в α-положении к трифторметильным группам.

В 1953—1956 гг. было изучено присоединение воды, аммиака и бромистого водорода к ү,ү,ү-трифторкротоновой кислоте и ее эфиру [6, 7, 8]. Оказалось, что при конкурирующем влиянии на двойную связь двух электропоакцепторных групп (трифторметильной и карбоксильной) последняя оказывается сильнее, что и определяет направление присоедине-

ния к трифторкротоновой кислоте

Электронное смещение в трифторкротоновой кислоте может быть изображено валентными структурами (А), отражающими электромерный эффект карбоксильной группы

$$\tilde{O}$$
 \tilde{O} CF_3 — CH = CH - C — OH \leftrightarrow CF_3 — $\tilde{C}H$ - CH = C — OH (A)

При оценке влияния трифторметильной группы необходимо учитывать как мощный индуктивный эффект (Б), так и гиперконъюгацию с участием фтора (В) [9, 10]

$$\overrightarrow{F}$$
 \overrightarrow{F} \overrightarrow{F}

В случае фтора гиперконъюгация должна иметь гораздо большее значение, чем в случае водорода вследствие высокой электроотрицательности фтора, но меньшее значение, чем в случае хлора вследствие большой прочности и малой поляризуемости связи С—F. Именно этим объясняется кажущееся противоречие в поведении трихлорметильной группы. Известно, что индуктивный эффект трихлорметильной группы меньше индуктивного эффекта трифторметильной (трихлоруксусная кислота слабее трифторуксусной), однако изученное Несмеяновым, Фрейдлиной и Захаркиным направление присоединения бензола к трихлоркротоновой кислоте (II) оказалось противоположным направлению присоединения аммиака и бромистого водорода к трифторкротоновой кис-

лоте, что указывало, казалось бы, на противоположное направление поляризации двойной связи в этом соединении

$$\begin{array}{c} \overset{\bigoplus}{\text{CCl}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}} + \text{C}_6\text{H}_6 & \xrightarrow{\text{Alcl}_8} & \text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} + \text{HCl} \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ \end{array}$$

Однако этот факт, возможно, объясняется тем, что электромерному эффекту карбоксила противодействует также динамический индуктомерный (-ld) эффект трихлорметильной группы, проявляющийся в аллильной перегруппировке; иными словами, в трехлоркротоновой кислоте валентные структуры типа (B) важнее, чем структуры типа (Б):

$$\stackrel{-}{\text{CCl}_3}$$
 :CH $\stackrel{+}{\text{-CH}}$ -COOH $\stackrel{-}{\text{Cl}}$ CCl₂=CH $\stackrel{+}{\text{-CH}}$ -COOH (B)

И, наоборот, отсутствие продуктов аллильной перегруппировки в реакциях присоединения к трифторкротоновой кислоте указывает на то, что в данном случае валентные структуры типа (Б) могут иметь преимущественное значение.

В случае β,β-дитрифторметилакриловой кислоты влиянию карбоксила противодействуют не одна, а две трифторметильные группы. Оказывается, что при этом направление поляризации двойной связи по сравнению с трифторкротоновой кислотой меняется на обратное, и смещение электронов в β,β-дитрифторметилакриловой кислоте может быть изображено структурами (Г) или (Д), в соответствии с двумя механизмами влияния трифторметильной группы

Истощение двойной связи трифторметильными группами препятствует подаче электронов в сторону карбоксила, а поэтому реакции электрофильного присоединения, начинающиеся с атаки протоном кислорода карбонильной группы, должны быть сильно затруднены, что и наблюдается в действительности при присоединении воды в кислой среде.

С другой стороны, понижение электронной плотности двойной связи вследствие влияния карбоксила делает атом фтора в трифторметильной группе значительно менее подвижным, чем в случае фенил- и алкилперфторизобутиленов, где увеличение электронной плотности двойной связи электроноподающим заместителем облегчает уход фтора в виде аниона

$$\stackrel{CF_3}{F}\stackrel{+}{CF_2}\stackrel{-}{C}=CF-\stackrel{\longleftarrow}{CF_3}\stackrel{+}{\longleftrightarrow}\stackrel{F}{CF_2}\stackrel{-}{=}\stackrel{-}{C}-CF=\stackrel{\longleftarrow}{\longleftarrow}\stackrel{+}{\longleftrightarrow}\stackrel{+}{\to}$$

Отсутствие продуктов аллильной перегруппировки при нуклеофильном присоединении к β , β -дитрифторметилакриловой кислоте и се эфиру указывает на то, что в данном случае, как и в случае трифторкротоновой кислоты, значительный вес имеет структура (Γ), учитывающая индуктивный (I) эффект трифторметильной группы.

Приведенное объяснение не является единственно возможным, поскольку при этом совершенно не учитывались пространственные факто-

ры, которые могут иметь большое значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый эфир β , β -дитрифторметилакриловой кислоты (II). Получен обычным образом из кислоты (I) и абсолютного спирта в присутствии концентрированной H_2SO_4 с выходом 81%; т. кип. 128° (747 мм); $n_D^{20}1,3414$; $d_4^{20}1,3525$; найдено MR 36,72. $C_7F_6H_6O_2$. Вычислено MR 36,55 при AR_F 1,24. Найдено: С 36,03; Н 2,67; F 47,77%. Вычислено: С 35,60; Н 2,54; Р 48,20%.

 β , β -Дитрифторметил- α -оксипропионовая кислота (III). В стеклянную ампулу помещались 1 ε кислоты (I) и 2 мл 0,15%-ной серной кислоты, и смесь нагревалась 10 час. при 190—200°, раствор фильтровался и экстрагировался эфиром. После испарения эфира получено 0,6 ε (55%) кристаллов. Перекристаллизация из CCl₄ дала кислоту с т. пл. 99,5—99,8°. Найдено: С 27,02; Н 1,74; F 50,51%. С₆F₆H₄O₃. Вычислено: С 26,50; Н 1,77; F 50,40%.

0,42 г аминоэфира (IV) кипятились с 2 мл 30%-ной серной кислоты до тех пор, пока при охлаждении не перестали выпадать кристаллы сульфата аминоэфира, который не растворим в воде. Затем раствор диазотировался обычным образом и отслоившаяся при этом жидкость (0,17 г) отделялась. После экстракции и испарения эфира получено 0,17 г (47%) кислоты, идентичной полученной в предыдущем опыте; т. пл. 100,5—101°.

Этиловый эфир гексафторвалина (IV). В колбу, содержащую 4,94 \geq (0,02 M) эфира (II) в 10 $M\Lambda$ абсолютного эфира при —80°, пропускался аммиак. Раствор фильтровался и после отгонки эфира остаток 2 раза перегонялся в вакууме. Получено 4,26 ϵ (80%) (IV) с т. кип. 77,0—77,2° (20 MM); n_D^{20} 1,3592; d^{20} 4,410; найдено d^{20} 39, 52, d^{20} С. Вычислено d^{20} 39,72 при d^{20} 1,12. Найдено: d^{20} 33,05; d^{20} 3,58; d^{20} 4,514%. Вычислено: d^{20} С. 33,20; d^{20} 3,56; d^{20} 4,501%.

Хлоргидрат не растворим в воде, т. пл. 184° (с разложением); очищался возгонкой. Найдено: Cl 12,20; N 4,86%. $C_7F_6H_{10}O_2NCl$. Вычислено: Cl 12,26; N 4,84%. После омыления небольшой пробы эфира $0,1\ N$ КОН и нейтрализации по лакмусу раствор окрашивается нингидрином.

 $1,46~\epsilon$ эфира (II) при встряхивании с концентрированным NH_4OH при 0° в течение 8 час. с последующей экстракцией, высушиванием и перегонкой дали $1~\epsilon$ (64%) эфира (IV) с т. кип. $77-79^\circ$ (20~мм).

перегонкой дали 1 z (64%) эфира (IV) с т. кип. 77—79° (20 мм). Гексафторвалин (V). Получен с выходом 91% кипячением эфира (IV) с 20%-ной соляной кислотой в течение 10 час., с последующим упариванием раствора досуха и перекристаллизацией остатка из спирта; т. пл. 204° с разложением; эквивалент нейтрализации: найден 219; вычислен 211. Найдено С 26,71; Н 2,35; F 49,93; N 6,15%. $C_5F_6H_5O_2N$. Вычислено: С 26, 70; Н 2,21; F 50,63; N 6,22%.

Анилид в, в-дитрифторметилакриловой кислоты (IV). Получен с выходом 95% из хлорангидрида * и анилина при -80° ; т. пл. $114-114,5^\circ$ (из CCl₄). Найдено: С 46,74; Н 2,67; F 39,93; N 5,03%. $C_{11}F_6H_7ON$. Вычислено: С 46,64; Н 2,47; Г 40,28; N 4,96%.

Пиперидид в, в-дитрифторметилакриловой кислоты (VII). Получен с выходом 56% из хлорангидрида и пилеридина; т. пл. 44,5—45° (из н. гексана). Найдено: С 43,64; Н 3,99; F 41,84; N 5,28%. С₁₀F₆H₁₁ON.

Вычислено: С 43,63; Н 4,00; F 41,4; N 5,09%.

Амид гексафторвалина (VIII). Получен с выходом 66% из хлорангидрида и аммиака в эфире при 0°; т. пл. 61,5—63° (из ССІ₄). Найдено: С 26,72; Н 2,67; F 50,97; N 12,36%. С₅F₆H₆ON₂. Вычислено: С 26,78; H 2,67; F 50,89; N 12,54%. 0,28 г амида (VIII) дназотировались при 0° в 40%-ной серной кислоте. Раствор отделялся от масла и экстрагировался эфиром. После испарения эфира получено 90 мг (30%) кислоты (III); т. пл. 97,5—100°.

Этиловый эфир β , β -дитрифторметил- α -N-пиперидилпропионовой кислоты (IX). К раствору 10,1 г (0,043 M) эфира (II) в 80 мл абсолютного эфира при 0° приливалось по каплям 7,6 г (0,089 М) пиперидина. На другой день раствор сливался с осадка, эфир и избыток пиперидина удалялись в вакууме. Остаток перегонялся, дав 9,9 ε (72%) кристаллов; т. пл. 26,5—27.5° (из спирта). Найдено: С 45,33; Н 5,44; F 35,36; N 4,38%. $C_{12}F_6H_{17}O_2N$. Вычислено: С 44,86; Н 5,29; F35,51; N 4,35%.

Омыление эфира (IX). 0,5618 ε эфира (XI) кипятились с обратным холодильником в течение 5 час. с 20 мл спиртовой NaOH, содержащей в 1 мл 0,07314 г щелочи. Раствор переносился в колбу и на 100 мл доводился водой до метки. На титрование 5 мл полученного раствора пошло 6,2 мл 0,1 N H_2SO_4 , на титрование 1 мл раствора пошло 4,50 мл $0,025 \ N$ Th $(NO_3)_2$; K=0,9878. По этим данным рассчитано: на 1 M эфира (V) затрачено 7,849 M NaOH и при этом выделилось 6,300 г ионов фтора.

выводы

Осуществлено присоединение к β,β -дитрифторметилакриловой кислоте и ее эфиру воды, аммиака и пиперидина, приводящее к получению а-замещенных в, в-дитрифторметилпропионовых кислот. Это указывает на обратное направление поляризации двойной связи в β,β-дитрифторметилакриловой кислоте по сравнению с трифторкротоновой кислотой.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 2.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

- 1. И. Л. Кнунянци Ю. А. Чебурков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 678. 2. И. Л. Кнунянци Л. С. Герман, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 221. 3. R. Mechoulam, S. Cohen, H. Kalusznyer, J. Organ. Chem. 21, 801 (1956). 4. М. Вихтоп, М. Stacey, J. Tatlow, J. Chem. Soc. 1954, 366. 5. A. Kaluszyner, B. Reuter, E. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4165

- (1959).
 6. H. Walborsky, M. Schwarz, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3241 (1953).
 7. H. Walborsky, M. Baum, J. organ. Chem. 21, 539 (1956).
 8. E. McBee, O. Pierce, W. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3722 (1954).
 9. R. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1952, 3490.
 10. E. McEihill, J. Amer. Chem. Soc. 72, 408 (1950).
 11. A. H. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин. Докл. АН СССР 111, 114 (1956).

О получении хлорангидрида β, β-дитрифторметилакриловой кислоты см. следующее сообщение.

1960. № 12

И. Л. КНУНЯНЦ и Ю. А. ЧЕЕУРКОВ

НЕНАСЫЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРИФТОРМЕТИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

СООБЩЕНИЕ 2. СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ БРОМИСТОГО ВОДОРОДА К В,В-ДИТРИФТОРМЕТИЛАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЕ

В предыдущей работе сообщалось об ионном присоединении к β,β-дитрифторметилакриловой кислоте (I) аммиака, воды и пиперидина [1]

$$CF_3$$
 $C=CH-COOR + HX \rightarrow CF_3$ $CH-CH-COOR$,

где R=H, C_2H_5 ; X=OH, NH_2 , NC_5H_{10} .

Сухой бромистый водород, как в условиях, способствующих радикальной реакции, так и без инициатора (в присутствии ингибитора), присоединяется к кислоте (I), давая с высоким выходом только один продукт β,β -дитрифторметилмонобромпропионовую кислоту (II)

$$CF_3$$
 $C=CH-COOH+HBr \rightarrow C_6F_6H_8O_2Br$ (I) (II)

Механизм реакции, очевидно и в присутствии ингибитора, является радикальным, так как в этом случае требуется высокая температура, при которой возможен термический распад бромистого водорода на

свободные радикалы [2].

Для доказательства строения бромкислоты (II) была предпринята попытка заменить на бром гидроксильную группу в этилозом эфире α , α -дигидроперфтэр- β -оксиизозалерианозой кислоты (III), полученном нами ранее [3]. Оказалось, что этот эфир реагирует с трехбромистым фосфором только в таких жестких условиях (в запаянной ампуле при 190°), при которых в результате его дегидратации получается β , β -дитрифторметилакриловая кислота, ее эфир (IV) и бромкислота (II)

$$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CCF}_3 \\ \text{CCF}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 + \frac{1}{3}\text{PBr}_3 \\ \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \\ \text{CCF}_3 \\ \text{CF}_3 \\$$

Аналогично трехбромистому фосфору реагирует с эфиром оксикислоты (III) и хлористый тионил в присутствии пиридина. α , α -Дигидроперфтор- β -оксиизовалериановая кислота при реакции с одним молем хлористого тионила дегидратируется, давая, β , β -дитрифторметилакриловую кислоту, а с двумя молями хлористого тионила или пятихлористого фосфора получается хлорангидрид β , β -дитрифторметилакриловой кислоты (V), идентичный полученному из кислоты (I) и хлористого тионила

$$\begin{array}{c|c} \text{CF}_3 & \text{CF}_3 & \text{CH-COOH} \\ \hline \text{CF}_3 & \text{C-CH}_2\text{-COOH} \\ \hline \text{CF}_3 & \text{C-CH}_2\text{-COOH} \\ \hline \end{array}$$

Отщепление воды от эфира оксикислоты (III) хлористым тионилом в сравнительно мягких условиях является не совсем обычной реакцией, так как широко известны факты трудной дегидратации соединений общей формулы

Так, например, α -пентафторэтилизопропиловый спирт дегидратируется над пятиокисью фосфора только при 275° [4], этиловый эфир α , α -дегидроперфтор- β -оксиизовалериановой кислоты не отщепляет воду при нагревании с пятиокисью фосфора до 280° [5], 1, 1, 1-трифтороктанол-2 не удалось дегидратировать над окисью алюминия при 350° и пятиокисью фосфора при 253° [6]. Таким образом, попытки заменить гидроксильную группу на галоид в α , α -дигидроперфтор- β -оксиизовалериановой кислоте и ее эфире оказались безрезультатными.

Другой способ введения галоида в β-положение к карбоксилу — действие на β, β-дитрифторметил-β-пропиолактон пятихлористого фосфора — также привел к получению хлорангидрида β, β-дитрифторметилакриловой кислоты

в то время, как не содержащие фтора β -лактоны при этой реакции дают замещенную β -хлорпропионовую кислоту [7]

$$\begin{array}{c|c} CH_2CH_2 \\ | & | \\ C-C=O \end{array} \\ \neg PCl_5 \rightarrow CH_2Cl-CH_2-COCl+POCl_3$$

Строение бромкислоты (II) было доказано омылением галоида при 135° водой в запаянной ампуле. При этом была получена β , β -литрифторметила-оксипропионовая кислота (VI), идентичная описанной в предыдущем сообщении [1]

Таким образом, продукт присоединения бромистого водорода к В, в-дитрифторметилакриловой кислоте имеет строение в, в-дитрифтор метил-а-бромпропионовой кислоты

(II)
$$\rightarrow \frac{\text{CF}_3}{\text{CF}_3}$$
 CH—CHBr—COOH

в, в-Дитрифторметилакриловая кислота в этих условиях с водным бромистым водородом не реагирует и это доказывает, что омыление идет не через предварительное отщепление бромистого водорода и последующее присоединение воды

$$\stackrel{\text{CF}_3}{\sim}$$
C=CH—СООН + HBr $\stackrel{\text{H}_2\text{O}}{\longleftrightarrow}$ не реагируе́т.

При омылении в щелочной среде происходит минерализация фтора, что является косвенным подтверждением указанного порядка присоедине-

ния бромистого водорода.

Присоединение бромистого водорода к В, В-дитрифторметилакриловой кислоте является радикальным процессом; реакция катализируется перекисью и ультрафиолетовым облучением и ингибируется гидрохиноном. Из двух возможных промежуточных радикалов А и В, получающихся при атаке бромрадикалом двойной связи кислоты, свободный радикал А является более устойчивым

$$Br. + \frac{CF_3}{CF_3}C = CH - COOH - \frac{CF_3}{CF_3}C + CHBr - COOH A$$

$$CF_3 = \frac{C}{C}C + COOH - \frac{C}{C}C + \frac{C}$$

Это согласуется с данными о большой устойчивости фторсодержащих третичных радикалоз по сравнению с вторичными и первичными [8, 9]. Таким образом, разветвление углеродной цепи стабилизирует радикал А в большей степени, чем резонанс между двумя структурами В, и В,

$$\begin{array}{c} CF_{3} \\ CF_{3} \\ CF_{3} \end{array} \xrightarrow{CBr} \begin{array}{c} CF_{3} \\ CF_{3} \\ CF_{3} \end{array} \xrightarrow{CBr} \begin{array}{c} CF_{3} \\ CF_{3} \\ CF_{3} \end{array}$$

стабилизирует радикал В.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β,β-Дитрифторметил-α-бромпропионовая кислота (II). В кварцевую ампулу запаивалось $3,87\ \varepsilon$ (0,0185 M) кислоты (I), $2,5\ \varepsilon$ (0,031 M) бромистого водорода и $0,02\ \varepsilon$ перекиси бензоила, и смесь облучалась ультрафиолетовым светом при температуре 40° в течение 12 час. Получено 5,21 г кислоты (97%); т. пл. $67-68^\circ$ (из гексана). Найдено: С 21,16; Н 1,01; F 38,76%. С₅F₆H₃O₂Bг. Вычислено: С 20,8; Н 1,04; F 39,40%. Эквивалент нейтрализации: найден 282; вычислен 289.

В контрольном опыте без перекиси, оставлявшемся в темноте

при 40°, выделена исходная кислота (I). В стеклянную ампулу в атмосфере азота помещалось 3,92 г; (0,0188 М) свежеперегнанной в токе азота над гидрохиноном кислоть. (I), 1,92 г (0,0237 M) бромистого водорода и 0,03 г гидрохинона. Ампула охлаждалась жидким азотом и откачивалась до давления 0,1 мм рт. ст., затем запаивалсь и нагревалась при 100° в течение 10 час. (при 50° реакция не идет). Выделено 5,44 г (выход количественный) кислоты (II), идентичной полученной в первом опыте.

Реакция этилового эфира α,α -дигидроперфтор- β -оксиизовалериановой кислоты с трехбромистым фосфором. В запаянной ампуле нагревалось 8,4 ε (0,033 M) эфира (III) и 5,14 ε (0,019 M) РВг $_3$ при 180—190°, в течение 16 час. до тех пор, пока слой трехбромистого фосфора полностью не исчез. При вскрытии ампулы выделялся газ, обесцвечивавший бромную воду и раствор перманганата. Жидкость сливалась с твердого осадка и обрабатывалась бикарбонатом. Оставшееся масло бралось в эфир, высушивалось и фракционировалось на колонке. Получено 2,03 ε (26%) эфира (IV), т. кип. 127—128° (746 m); n^{D20} 1,3400, идентичного описанному ранее [1]. Выпавшая при подкислении бикарбонатного раствора кислота перекристаллизовывалась из н.гексана, дав 2 ε (21%) кислоты (II) с т. пл. 66—67°. Из маточника после перегонки получено 1,9 ε (27%) кислоты I, т. кип. 159—163° (751 m), идентичной описанной ранее [3].

Этиловый эфир β , β -дитрифторметилакриловой кислоты (IV). В колбе с обратным холодильником при 100° в течение 7 час. нагревалось 20,83 г 0,082 M) эфира (III) и 13,3 г (0,110 M) хлористого тионила в 30 мл сухого пиридина. По окончании нагревания жидкость разбавлялась эфиром и после промывки, высушивания и перегонки получено 7,85 г (40%) эфира

(IV), т. кип. $127 - 129^{\circ}$; n_D^{20} 1.3405.

Хлорангидрид β , β -дитрифторметилакриловой кислоты (V). Получен с выходом 86% из кислоты (I) и хлористого тионила в присутствии каталитического количества пиридина, не реагирует с водой и медленно гидролизуется раствором соды ($10\ z$ растворились в 20%-ном растворе Na_2CO_3 в течение месяца). Т. кип. $85,3-85,5^\circ$ ($741\ mm$); n_D^{20} 1,3421; d_4^{20} 1,536; найдено MR 31,09. C_5F_6HOCl . Вычислено MR 30,81 при AR_F 1,24. Найдено: С 26,96; Н 0,50; F 49,93%. Вычислено: С 26,4; Н 0,44; F 50,3%.

При применении треххлористого фосфора требуется нагревание при 140°

в течение 8 час; выход при этом падает до 66%.

Для получения из α , α -дигидроперфтор- β -охсиизовалериановой кислоты в колбе с обратным холодильником нагревались при 80° в течение 6 час. 11,11 ε (0,049 M) оксикислоты, 11,5 ε (0,097 M) хлористого тионила и 0,5 M пиридина. При перегонке смеси получено 7,3 ε (65%) хлорангидрида (V) с т. кип. $80-86^{\circ}$. Анилид имеет т. пл. $111-113^{\circ}$ и идентичен описанному в предыдущем сообщении [1].

При эквимолекулярном соотношении оксикислоты и хлористого тионила

с выходом 60% получена кислота (I) с т. кип. 155 — 157°.

При применении 2 M PCl₅ на 1 M оксикислоты выход (V) состав-

ляет 44%.

Для получения из β , β -дитрифторметил- β -пропиолактона в запаянной ампуле при $160-180^\circ$ нагревалось $21\ z\ (0,1\ M)$ лактона и $23\ z\ (0,11\ M)$ PCl $_5$ до тех пор, пока весь PCl $_5$ не растворился (\sim 30 час.); затем смесь фракционировалась на колонке. При этом было получено: 1) т. кип. 69-70; $3,8\ z$ азеотропной смеси, состоящей на $50\,\%$ из хлорангидрида (V) и $50\,\%$ из PCl $_3$. При охлаждении до -80° расслаивается, а после гидролиза дает фосфористую кислоту, обнаруженную по восстановлению сулемы на холоду до каломели, а при нагревании — до металлической ртути; 2) т. кип. $86-87,5^\circ$; $n_D^{\ 20}$ $1,3405-12,7\ z\ (56\,\%)$ хлорангидрида (V); 3) т. кип. $103-106^\circ$, 9 z хлорокиси фосфора; 4) т. кип. $113-120^\circ$, 4 z остатка, который далее не исследовался.

 β, β -Дитрифторметил- α -оксипропионовая кислота (VI). В запаянной ампуле при 135° нагревалось $0,49\ \varepsilon$ ($0,0017\ M$) кислоты (II) и 4 мл воды

по тех пор, пока кислота не растворилась (20 час.). После экстракции и испарения эфира получено $0.2\ z$ (52%) кислоты (VI) с т. пл. 99— 101.5° из СС1.4, идентичной описанной в предыдущем сообщении [1].

В контрольном опыте было взято $0.46 \ \varepsilon$ ($0.0022 \ M$) кислоты (I) и 4 мл воды, содержащей 0,17 г (0,0021 М) бромистого водорода. После

24-часового нагревания при 135° кислота не растворилась.

выводы

1. Осуществлено радикальное присоединение бромистого водорода к в, в-дитрифторметилакриловой кислоте, которое, так же как и чонное присоединение воды и аминов, приводит к получению в,в-дитрифторметил-α-замещенной пропионовой кислоты.

2. Показана легкая дегидратация α,α-дигидроперфтор-β-оксиизовалериановой кислоты и ее эфира при действии хлористого тионила и гало-

генидов фосфора.

Институт элементоорганических соединений Академий наук СССР

Поступило 2 VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

И. Л. Кнунянци Ю. А. Чебурков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 2162.

- М. Кhагаsch, F. Mayo, J. Amer. Chem. Soc. 55, 2469 (1933).
 И. Л. Кнунянци Ю. А. Чебурков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 678.
 Е. Мс Вее, D. Campbell, R. Kennedy, C. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4597 (1956).
 И. Д. Кнунянц, Н. П. Гамбаряни Чэн Цин-юнь, Изв. АН СССР. Отд.
- хим. н. 1960, 686.
- 6. K. Gampbell, J. Knobloch, B. Campbell, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4380 (1950). 7. T. Gresham, J. Jansen, F. Shaver, W. Beears, J. Amer. Chem. Soc. **72**, **72**
- 8. R. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1953**, 3565. 9. R. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1953**, 1764.

И З В Е С Т И Я А К А Д Е М ИИ Н А У К С С С Р О Т Д Е Л Е Н И Е Х И М И Ч Е С К И Х Н А У К

1960, № 12

Н. И. ШУЙКИН, Е. А. ТИМОФЕЕВА, Ю. Н. ПЛОТНИКОВ и Н. С. АНДРЕЕВ

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ Н.АЛКАНОВ C_6-C_6 НА АЛЮМОХРОМОКАЛИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В ранее выполненном исследовании [1] по превращениям высших алканов в присутствии алюмохромокалиевого катализатора состава ${\rm Al_2O_3}$ 90,7 мол.%, ${\rm Cr_2O_3}$ 5,6 мол.%, ${\rm K_2O}$ 3,7 мол.% мы показали, что при 500° и объемной скорости 0.5 час⁻¹ из н.гексана, н.гептана, н.октана и н.нонана получаются катализаты с содержанием от 9 до 14% непредельных и от 39 до 50 вес.% ароматических углеводородов. Настоящая работа посвящена изучению строения образующихся в этих условиях непредельных и ароматических углеводородов, причем основное вийма-

ние нами уделено исследованию состава алкенов.

В литературе нет достаточно полных данных по этому вопросу. Лишь в работе Хуга с сотрудниками [2] указывается, что при ароматизации н.гексана, н.гептана и н.октана на окиси хрома при 475° образуются алкены с двойной связью, расположенной ближе к центру молекулы (гексен-3, гептен-3, октен-3). Состав ароматических углеводородов, образующихся при дегидроциклизации и.алканов, изучен подробнее. Наиболее значительными исследованнями в этом направлении являются уже упомянутая работа Хуга [2], а также работа Херингтона и Ридела [3]. Хуг отмечает, что единственным продуктом ароматизации н.гексана является бензол, а в случае н.гептана — толуол. Однако с увеличением молекулярного веса н.алкана состав образующихся ароматических углеводородов становится более сложным. Так, в катализате н.октана содержится не только этилбензол, но и все изомерные ксилолы. Кроме того, присутствует в небольших количествах толусл. Херингтон и Ридел, изучая состав ароматических углеводородов, образующихся на алюмохромовом катализаторе из н. нонана при 475, нашли, что они состоят из о-метилэтилбензола (75%) и н.пропилбензола (25%).

Из превращений н.алканов состава C_6 и выше на окисных катализаторах изучалась главным образом реакция дегидроциклизации. Получающиеся при этом алкены считались нежелательными продуктами и в связи с этим, естественно, изучению строения их уделялось меньше внимания. Мы, наоборот, занимаемся изучением реакции дегидрогенизации алканов, а поэтому нам было интересно исследовать строение алкенов, образующихся из высших н.алканов в присутствии типичного дегидрирующего катализатора, показавшего ранее высокую активность в реакции дегидрогенизации пентанов [4]. Важно было выяснить, соответствуют ли получающиеся алкены по числу углеродных атомов исходным н.алканам, и определить место расположения двойной связи. Попутно было исследовано также строение и арома-

тических углеводородов, образующихся в процессе катализа.

экспериментальная часть

Катализаты н.алканов были получены в присутствии алюмохромокалиевого катализатора при 500° и объемной скорости 0,5 час⁻¹. В каждом опыте 100 мл углеводорода пропускалось через слой 30 мл катализатора. Свойства катализатов представлены в табл. 1.

Таблица 1
Свойства катализатов н.алканов

	Выход катали-	_20	Йодноє	Содержание родов в ка %	тализате	Количе- ство	Co	остав газа	об. %
Углеводород	зата %	n_D^{20}	число	непредель- ных	аромати- ческих	газа, л (н.т.д.)	H ₂	C_nH_{2n}	C_nH_{2n+2}
н. Гексан н. Гептан н. Октан н. Нонан	87,9	1,4220 1,4370 1,4502 1,4460	23,6 17,8	13,7 9,1 7,8 13,5	42,6 47,0 50,2 39,0	34,400 33,120 34,000 29,500	95,0 92,5 92,0 87,5	0,6 0,5 0,2 2,1	4,4 7,0 7,8 10,4

Все катализаты подвергались ректификации на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. В разгонку мы брали 400 мл катализата и пексана и по 100 мл катализатов других алканов. Полученные фракции анализировались при помощи спектров комбинационного рассеяния. Кроме того, для анализа фракций катализата и гексана был применен метод газо-жидкостной хроматографии на приборе, описанном нами ранее [5]. В качестве наполнителя применялся кизельгур, пропитанный цетаном или диоктилфталатом.

Катализат н.гексана. В табл. 2 представлены результаты анализа фракций катализата н.гексана. Как видно из этой таблицы, образующиеся в процессе катализа алкены в основной своей массе состоят из гексенов, причем из них примерно 88% приходится на гексен-2 и гексен-3, 8% на гексен-1 и 4% на гексадиен-2,4. Из ароматических углеволородов обнаружен только бензол. В катализате найдены также в небольших количествах ($\sim 2\%$ в сумме) продукты изомеризации и крекинга н.гексана, а именно 2- и 3-метилпентаны, н.пентан, а также пентен-2.

Катализат н.гептана. Как видно из данных табл. 3, образующиеся из н.гептана алкены состоят в основном из гептена-2. Присутствует также гептадиен с двойными связями, по-видимому, в положении 2 и 5. Из ароматических углеводородов найден лишь толуол. Продуктов крекинга, судя по результатам разгонки катализата, немного: первая фракция составляет всего лишь 4% от всего катализата.

Катализат н.октана. Как следует из данных, приведенных в табл. 4, из алкенов в катализате обнаружен лишь октен-4. Кроме того, найдено немного более 1% октадиена, вероятно с двойными связями в положении 2 и 4. Получающиеся ароматические углеводороды состоят в основном из о- и т-ксилолов и этилбензола. В небольшом количестве присутствует также р-ксилол. Обнаружены и нижекипящие ароматические углеводороды — бензол и толуол в суммарном количестве ~5% на катализат.

Катализат н.нонана. Из табл. 5 видно, что алкены в катализате представлены ноненом-4. Кроме того, в нем присутствует нонадиен неизвестного строения. Из ароматических углеводородов состава Собнаружены 1-метил-2-этил- и 1-метил-3-этилбензолы. Присутствуют также 1,2,3-триметилбензол, н.пропил- и изопропилбензолы. В ароматической части катализата содержится довольно значительное количество (~25% от всех ароматических углеводородов) углеводородов

2 Таблица

Состав и свойства фракций катализата н.гексана

				-		T II.			
	Предедъ	ç	C	C	Zouroe	Содержа-	Содержание	Результа	Результаты анализа
фракция	выкипания сС	D6. %	OZu	a de la companya de l	число	алкенов %	углеводоро-	при помощи спектров комбинационного рассеяния	газо-жидкостной хроматографией
П	42,567,7 16,0	16,0	1,3822	0,6705	82,9	27,4	Следы	Гексаи, гексен-3 (транс.), следы тексена-2 (транс.) и бен- зола	н.Гексан ~59%, н.пентан 1,5% Гексен-2 } 20%, пентен-2 0,5% Бозможно гексен-1 ** (~7%)
based based	67,7—68,6	45,8	1,3830	0,6732	43,7	15,4	رم د ا	Гексан, гексен-2 (транс.) 8%, гексен-3 (транс) 7%, бензол	3-метиллентан 6% 2-метиллентан 6% Гексан 82,5% Гексен-2 14,5%
III	68,6—84,5	37,3	1,4860	0,8556	24,8	8,2	. 2,78	Бензол, гексадиен-2,4	Бензол 3% Гексен-2 Гексен-3 } 5% н.гексан, 3,5%
Остаток		0,3 A	Анализу не подвергался	 подвергало	RC				Гексадиен-2, 40, 5% Бензол 90%

* Анализ методом относительной дисперсии.
 ** Наличие олефина с двойной связью на конце цепи было подтверждено также методом инфракрасной спектроскопии.

Таблица 3

Состав и свойства фракций катализата н.гептана

Фрак- ция	Пределы выкипания °C	Выход, сб. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Йод- ное число	Ссдер- жание алкенов %	матических	Результаты аналига при помощи спект- ров комбинационного рассеяния
1	65,2—97,6	4,0	1,4100	0,6952	51,5	19,8	19,2	Гептан, гептен-2 (цис- и транс-),
II	97,6—102,6	54,5	1,4010	0,7028	31,9	12,3	14,0	бензол Гептан, гептен-2 (цис-) 4%, геп- тен-2 (транс-) 8%, толуол 12%, гептадиен
III Остаток	102,6—110,6			0,8417 у не по			94,0	Толуол, гептадиен

Таблица 4

Состав и свойства фракций катализата н.октана Содержание аро-Результаты анализа Пределы при помощи спект об. % ное выкипания алкеуглегодоров комбинационного нов 35,1-108,3 3,5 |1,4480|0,7831| 66,3 29,2 52,8 Бензол, октен-4 (цис- и транс-) 108,3-121,3 5.1 1.4445 0.7829 30.8 13,6 46,4 Октан, толуол, октен-4 (транс-) 121,3—126,2 1,0 Октан, октен-4 транс-) IV 126.2-135.0 22,7 1,4495 0,7886 16,5 47,0 7,3 т-Ксилол, возможно октадиен-2,4, V 135,0—142,5 60%, 23,0 |1,5000|0,8718| о-Ксилол этилбензол 22%, р-ксилол 4% 9,0 1,5050 0,8801 142.5 4.0 1,8 о-Ксилол Озтаток 0,4 Анализу не подвергался

состава C₈ и ниже, среди них главным образум толуол, этилбензол и, возможно, бензол.

Таким образом, в результате проведенного исследования можно констатировать, что основная масса образующихся из н.алканов непредельных углеводородов состоит из алкенов, соответствующих по числу углеродных атомов исходным алкенам, с двойной связью во 2, 3 и 4 положениях. В катализате н.-гексана обнаружен также гексен-1, но в значительно меньшем жоличестве, чем гексен-2 и гексен-3. Не исключено, что в катализатах н.гептана, н.октана и н.нонана, кроме найденных в них гептена-2, октена-4 и нонена-4, присутствуют и другие алкены, однако количества их настолько малы, что они не обнаруживаются при помощи спектров комбинационного рассеяния. Во всех катализатах найдены диены, строение которых не удалось четко установить. Состав ароматических углеводородов, получающихся из н.алканов, усложняется по мере увеличения молекулярного веса исходного н.алкана; из н.гексана образуется бензол, из н.гептана — толуол,

Таблина 5 Состав и свойства фракций катализата н. нонана

[‡] ∙ракция	Пределы выкипания °С	Выход об. %	n_D^{20}	d_{4}^{20}	Йодное число	Содер- жание алке- нов	Содержание аго- матических углево- дородов	Результаты анализа при пожещи спект- ров комбинационного рассеяния
Ĩ	42,0—102,5					35,2	50,0	
II	106,0—136,0					6,8	80,6	Голуол
III	136,0—147,5	15,0	1,4100	0,7468	36,2	18,0	18,0	н.Нонан, нонен-4,
IV	147,5—157,0	48,2	1,4125	0,7700	16,2	8,1	4,5	этилбензол и о-ксилол в соотношении 4:1 н.Нонан, пропилбензол, изопропилбензол, но-
V	157,0163,0	22,2	1,4967	0,8669	10,6	5,2	78,0	нен-4, нонадиен 1-Метил-2-этил и 1- -метил-3-этилбензол в соотношении 1:1
VI	163,0—167,0	5,8	1,5203	0,8952	33,6	16,2	84,0	1-Метил-2-этилбен- зол, 1,2,3-три- метилбензол в
Остаток		0,5	Анал	изу не	подверт	ался		соотношении 1:1

из н.октана — в основом ксилолы и этилбензол, но, кроме того, и нижекипящие ароматические углеводороды — бензол и толуол; из н.нонана — основная масса ароматических углеводородов состоит из метилэтилбензолов, триметилбензола, н.пропил- и изопропилбензолов; в катализате присутствуют также нижекипящие углеводороды — бензол, толуол и этилбензол.

выводы

- 1. Исследовано строение алкенов и ароматических углеводородов, образующихся в превращениях н.алканов состава С6—С9 в присутствии алюмохромокалиевого катализатора при 500° и объемной скорости 0,5 час $^{-1}$.
- 2. Основная масса образующихся алкенов по числу углеродных атомов соответствует исходным углеводородам. Двойная связь расположена, главным образом в положениях 2, 3 и 4.

3. В катализатах всех н.алканов обнаружены в небольших коли-

чествах диеновые углеводороды.

4. Основная масса образующихся ароматических углеводородов по числу углеродных атомов соответствует исходным алканам. Кроме того, в катализатах н.октана и н.нонана присутствуют и нижекипящие ароматические углеводороды.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

- 1. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева, Т. П. Добрынина, Ю. Н. Плотников, Г. С. Петряева и В. М. Клейменова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 896. 2. Н. Ноод, J. Verheus, E. J. Zuiderweg, Trans. Faraday Soc. 35, 993 (1939). 3. E. F. G. Herington, E. K. Rideal, F. R. S., Proceedings of the Royal Soc. 184,
- 447 (1945)
- 4. Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Е. А. Тимофеева и Ю. П. Егоров, Изв.
- АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 952. 5. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Ю. Н. Плотникови В. М. Клейменова, Докл. АН СССР 125, 1272 (1959).

М. А. ПРЯНИШНИКОВА, Е. М. МИЛЬВИЦКАЯ и А. Ф. ПЛАТЭ

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНА

При изучении реакции конденсации циклопентадиена с ацетиленом [1, 2], в результате которой образуется бицикло-(2,2,1) гептадиен-2,5 (I), исходный продукт для производства инсектицида альдрина, нами было замечено, что с повышением температуры реакции выход (I) сначала возрастает, а затем, пройдя через максимум, начинает снижаться. Поскольку одновременно увеличивается количество продуктов, кипящих выше (I), естественно было предположить, что уменьшение выхода бициклогептадиена может объясняться его изомеризацией привысокой температуре в циклогептатриен (II) [2—6].

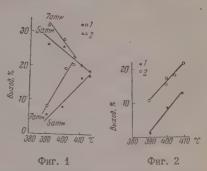
$$\begin{array}{c|c} CH_{2} & CH_{2} & CH_{3} & CH_{4} & CH_{5} & CH_$$

Поэтому представляло интерес исследовать возможность получения циклогептатриена в одну стадию из циклопентадиена и ацетилена без выделения промежуточно образующегося бициклогептадиена, что и явилось целью настоящей работы. Действительно, путем повышения температуры реакции и увеличения времени контакта из циклопенталиена и ацетилена была получена смесь, содержащая циклогептатриен (выход $\sim 20\,\%$) и паряду с ним бициклогептадиен (выход $20-25\,\%$). Было также изучено влияние давления ацетилена на термическую изомеризацию бициклогептадиена в циклогептатриен. При этом показано, что давление ацетилена уменьшает распад бициклогептадиена на ацетилен и циклопентадиен, в результате чего выход циклогептатриена, полученного термической изомеризацией бициклогептадиена, удалось повысить до $53,5\,\%$, считая на прореагировавший бициклогептадиен.

Циклогептатриен был впервые получен еще в 1881 г. Ладенбургом [7], а в 1891 г.— Мерлингом [8] из алкалоидов тропина и тропидина. Ладенбург назвал его тропилиденом. В 1901 г. Вильштеттер [9] осуществил многостадийный синтез (II), исходя из циклогептанона, причем вплоть до недавнего времени этот классический способ оставался единственным для получения циклогептатриена [10], что делало последний, по существу, почти недоступным. Начиная, однако с 1950 г. опубликовано несколько новых и значительно более простых способов получения (II): фотосинтез из бензола и диазометана [11], сольволиз метансульфоната бицикло-(3,2,0) гептен-2-ола-6, полученного в свою очередь из продукта взаимодействия циклопентадиена с кетеном [12], пиролиз 7,7-дихлорбицикло-(4,1,0) гептана, синтезированного взаимодействием циклогексена с дихлоркарбеном [13] и, наконец, термическая изомеризация бицикло-(2,2,1) гептадиена-2.5 [3—6]. Нам кажется, что описанные в настоящей работе два способа: одностадийное получение циклогентатриена из циклопентадиена и ацетилена и термическая изомеризация бициклогептадиена под давлением ацетилена являются наиболее удобными и перспективными и делают циклогептатриен, обладающий рядом интересных свойств, достаточно доступным.

Конденсацию ацетилена с циклопентадиеном с целью получения циклогептатриена мы проводили на той же проточной установке, на которой оптимальный выход бициклогептадиена достигался при температуре ~350°, причем он был тем больше, чем выше было давление

ацетилена, которое нами изменялось от 5 до 20 атм [2]. В данной работе конденсация циклопентадиена с ацетиленом была изучена при более высокой температуре 390-415° и при давлении 5-7 атм. Зависимость выходов циклогептатриена и бициклогептадиена от температуры и давления показана на фиг. 1 и в табл. 1. Как следует из этих данных, с повышением температуры выход циклогептатриена увеличивается, а выход бициклогептадиена падает. Например при 5 атм повышение температуры реакции с 400 до 410° привело к повышению выхода циклогептатриена в два раза с 8,2 до 16,5%. При давлении 7 атм с повышением температуры от 390 до 400° выход циклогепта-



Фиг. 1. Зависимость выходов циклогептатриена (1) и бицикло-2,2.1) гептадиена-2,5 (2) от температуры при 5 и 7 атм и скорости подачи циклопентадиена 10 -11 мл/час

Фиг. 2. Зависимость выхода циклогептатриена от температуры и скорости подачи циклопентадиена: 21 -23 мл/час (1) и 11—12 мл/час (2)

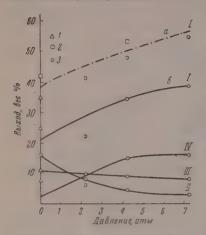
триена увеличивается более чем в два раза — с 8,3 до 19,2%, т. е. при 7 aтм положительный результат достигается при более низкой температуре, чем при 5 aтм.

Влияние скорости подачи циклопентадиена показапо на фиг. 2. При 6 атм и 410° уменьшение скорости подачи примерно в два раза (с 23 до 12 мл/час) привело к повышению выхода циклогептатриена с 13 до 22%. Следует отметить, что при большей скорости подачи цикло-

Таблица 1
Результаты опытов по конденсации циклопентаджена с ацетиленом в проточной установке

		Скоро	ость			Выход %		
Темпе- ратура °С	Давление <i>атм</i>	подачи циклопен- тадиена мл/час	сброса газа л/час	циклопен- тадиен и его димер	бнцикло- гепта- диен	толуол	цикло- гепта- триен	бис-эндо- метилен- лексагидро- нафталин
389 399 410 415 390 400 405 400 400 400 400 405 410	5,0 5,1 5,2 5,1 7,1 7,2 7,2 5,8 6,5 6,2 6,1 6,0 6,1 6,0	10,0 10,6 10,4 10,6 11,0 11,2 10,9 25,0 21,2 23,4 11,0 11,2 11,0 10,3 12,0	2,5 3,8 2,6 3,6 3,6 3,7 1,7 1,5 1,7 2,9 3,2 2,8 2,7 2,4	39,7 40,9 30,6 31,9 30,4 19,2 19,4 69,1 41,6 37,6 40,5 35,8 23,5 24,5 27,6	26,5 26,0 20,8 19,0 32,4 28,4 23,0 6,9 22,4 10,1 28,0 23,2 21,1 19,9 18,4	2,2 2,0 2,2 3,2 2,8 2,8 2,8 2,9 2,3 5,8 1,4 2,3 3,5 2,8	5,7 8,2 16,5 17,3 8,3 19,2 20,9 1,0 8,9 13,0 10,9 15,3 15,3 21,9	3,9 4,0 3,1 3,4 2,7 3,8 3,3 0,6 3,6 2,4 5,5 3,0 2,0 4,5 2,7

пентадиен не успевает вступить в реакцию: в продуктах реакции содержится много циклопентаднена и его димера. В принятых условиях , работы образуются также следы бензола, $2-4\frac{30}{0}$ толуола — продукта дальнейшей изомеризации бициклогептадиена и $2-4\frac{30}{0}$ бис-эндометиленгексагидронафталина (III) — продукта последующей конденсации



Фиг. 3. Влияние давления маситлена на выход продуктов термической изомеризации бицикло-(2.2.1)-гептадиена-2.5 при темиературе 397°; время контакта: I-26.4 сек.; 2-34 сек.; 3-23-24 сек.

I— циклогентатриен: а— на прореагирозлявший. б— на произущенный бизиклогентадиен; II— циклопентадиен; III— толуол; IV— тыжелый остаток бициклогептадиена еще с одной молекулой циклопентадиеча [14]. Кроме того, оказалось, что некоторые более высококипящие промежуточные фракции, полученные в опытах, проведенных при 400—415°, окрашены в ярко синий цвет, что возможно обусловлено наличием азуленов

Образующийся наряду с циклогептатриеном бициклогептадиен может быть подвергнут, как было сказано выше, термической изомеризации в циклогептатриен. Вудс [5], в оптимальных условиях при 395 ± 5° получил из бициклогептадиена 44,8% циклогептатриена. Влияние давления ацетилена на термическую изомеризацию бициклогептадиена изучалось на той проводилось получение бициклогептадиена и циклогептатриена. Для сравнения в кварцевой трубке были лоставлены также опыты и в отсутствие анетилена. Полученные результаты приведены в табл. 2 и на фиг. 3. Из сравнения результатов, полученных в опытах 1 и 8, по термической изомериза-

ции бициклогептадиена видно, что если при атмосферном давлений количество образовавшегося циклопентадиена составило16.4— на пропущенный и 22,9 на прореагировавший, то при ловышении давления аце-

Таблица 2 Результаты опытов по термической изомеризации бицикло-(2.2.1)—гептадиена при температуре 397°

	7	ния бицик-	Время контак- та сек.	Вь	Выход продуктов реакции %					Потеры	Выход циклогеп-
Номер	Давле- ние ацети- лена атм			цикло- пента- диен	бицик- логеп- тадиен	толуол	цикло- гепта- триен	тяже- лый оста- ток*	БЦГДв ходе реак- ции вес. %	разгон- ке вєс. %	татриена в тес. % на пторе- агитовав- ш и блик- ло ептоднен
	00	0.04	1		10.		1 01 1		1	l	
10	2,2	0,21	24	8,2	42,4	9,2	21,7	6,9	5,8	5,6	37,5
9	4,2	0,21	24	5,5	30,9	8,3	33,9	14,4	4,7	2,3	47,1
8	7,2	0,22	23	2,9	27,7	7,5	38,3	15,6	3.9	3.9	53,6
11	4,2	0.15	34	2,4	26,2	8,2	38,8	17.6	3,8	3,0	52,8
5**	4,0	0,20	22	3,5	50,5	6,2	23,1	6,5	8.0	2,6	44,6
7**	8.0	0,20	25	3.6	23,4	9,2	36,3	15.9	2,0	9,6	47,2
1***	Атмос		26	16.4	29.7	11.6	24.9	8.1	5.4	3,9	34,6
^	ферное		20	10,2	20,1	11,0	42,0	1 0,1	0,7	0,0	02,0
12***	ферное »	0,61	34	15,2	13,8	10,2	35,6	13,0	13,4		41,3

^{*} Под «тяжелым остатком» подразумевается часть продуктов реакции, кипящих выше циклогептатриена.

^{**} Опыт 5 проводился при температуре 392°, опыт 7—при 386°.

*** Опыты 1 и 12 проводились в кварцевой трубке диаметром 1,5 и 2,0 см соответственно.

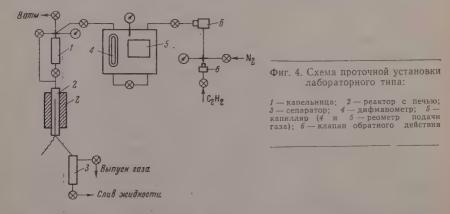
тилена до 7,2 атм и примерно при том же времени контакта количество циклопентадиена, образовавшегося в результате распада бициклогептадиена, спизилось до 2,9% на пропущенный или до 3,9% на прореагировавший бициклогептадиен. Подавление реакции разложения бициклогептадиена способствовало увеличению выхода циклогептатриена 34,6 до 53,6%, считая на прореагировавший бициклогептадиен. Следует обратить внимание на то, что увеличение выхода циклогептатриена особенно заметно, если считать не на пропущенный, а на прореагировавший бициклогептадиен. Так, в опытах 11 и 12, проведенных примерно при одинаковом времени контакта, выход циклогептатриена, считая на пропущенный бициклогептадиен, увеличился при повышении давления с атмосферного до 4,2 атм только с 35,6 до 38,8%, т. е. на 3,2%, а считая на прореагировавший с 41,3 до 52,8%, т. е. на 11,5%. При этом наибольшее влияние оказывает повышение давления от атмосферного до 4 атм (ср. опыты 1, 8, 9 и 10). Повышение давления выше 8 *атм* вообще вряд ли целесообразно, так как по мере повышения давления увеличивается количество образующихся высококипящих продуктов. Что касается выхода толуола, который, повидимому, является продуктом дальнейшей изомеризации циклогептатриена, то в исследованном интервале температур давление, по-видимому, на него почти не оказывает влияния.

Существенным фактором, влияющим на выход циклогептатриена в изученных условиях, является также время контакта: увеличение времени контакта приводит к увеличению выхода циклогептатриена (ср. опыты 5, 9 и 11, а также опыты 1 и 12). Что касается влияния температуры, то ее повышение на 11° (с 386 до 397°) привело к заметному увеличению выхода циклогептатриена с 47,2 до 53,6%. Смолообразование при термической изомеризации бициклогептадиена незначительно: в опытах под давлением ацетилена количество образовавшейся смолы не превышало 0,1%, а в опытах при атмосферном

давлении оно было еще меньше.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в лабораторной проточной установке (фиг. 4) из нержавеющей стали марки 1X18Н9Т. Объем реактора 95 см³ (при диаметре 22 мм), объем капельницы 115 см³. Температура в реакторе



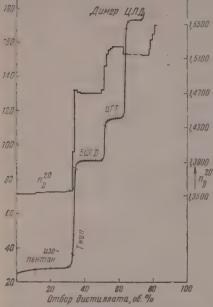
измеряется хромель-копелевой термопарой, скорость подачи жидкости регулируется вентилем и контролируется по счетчику капель. Установка собрана в стальном сейфе. Перед опытом и после его окончания

or

установка продувается азотом. В опытах по конденсации ацетилена с циклопентадиеном и по термической изомеризации бициклогептадиена разбавлялся изопентаном, который

брался в количестве 87-120% по объему от реагирующего углеводорода.

Жидкие продукты реакции разгонялись на колонке эффективностью в 15 теоретических тарелок со стеклянной насадкой. После отгонки при



1,5200 40 60 Отбор дистиплата, об %

Фиг. 5. Кривая разгонки продуктов конденсации циклопентаднена с ацетиленом при 400° и 6 атм. Температуры кипения приведены к 760 мм

Фиг. 6. Кривая разгонки циклогептатриена

Таблица 3

атмосферном давлении изопентана и циклопентадиена, когда температура в кубе приближалась к 160°, разгонка продолжалась в вакуvме, чтобы избежать деполимеризации дициклопентадиена. Состав

Константы циклогептатриена

Т. кип. °С (р мм рт. ст.)	Т. пл. °С	d_A^f	n_D^{20}	Литературная ссылка
114 117 (749) —	Marine Marine Marine	0,9129 (0°) 0,8876 (18,5°)	1,52135 (n _{H_n} 18,5°)	7 8 15
116	. –	0,9083 (d ₀)	$\begin{array}{c} 1,5412_4 \ (n_{\rm H_{\beta}}^{18.5^{\circ}}) \\ 1,51751 \ (n_{\rm H_{\alpha}}^{117.5^{\circ}}) \\ 1,53688 \ (n_{\rm H_{3}}^{117.5}) \end{array}$	9
115,50 (760)	79,49		1,5243	10
115,55	-79,5	_	1,5213	16
114.5 60,5 (122) 116 	 75,24 	_ _ _ _	1,5208 (25°) 1,5203—1,5209 (25°) ————————————————————————————————————	11 12 12 17 18 6
115,6	—75,1°	0,8915 (20°) .	1,5244	Настоящая: работа

продуктов реакции определялся по кривым разгонки, причем состав узких промежуточных фракций рассчитывался на основании аддитивности показателей предомления компонентов. В качестве примера на фиг. 5 приведена кривая разгонки продуктов реакции, полученных при конденсации циклопенталиена с ацетиленом при 400° и 6 атм. Фражции из разных опытов, содержащие циклогептатриен, были соединены вместе и перегнаны повторно на колонке в 50 теоретических тарелок. 18% жидкости отогнаны при 56 мм рт. ст., остальное — при 32 мм рт. ст. (фиг. 6).

Константы полученного нами чистого циклогентатриена приведены в табл. 3; там же приведены и все имеющиеся в литературе константы. из которых видно, что лишь Колер с сотрудниками [10] имел в руках сравнительно чистый препарат, однако, судя по температуре замерзания, межее чистый, чем описанный в настоящей работе. Действительно. степень чистоты полученного нами шиклогептатриена оказалась 99.7 = =0.1%, а вычисленная на основании полученных нами данных температура замерзания для абсолютно чистого пиклогентатриена — 74.8°. Криоскопическая константа для циклогептатриена 0,605 [19].

выводы

1. Исследована конденсация ацетилена с циклопентадиеном при высокой температуре с целью получения в одну стадию шиклогептатриена. При 400—405° и давлении ацетилена 7 атм получается 20 инклогентатриена наряду с 20-25% биникло-(2.2.1) гептадиена-2.5.

2. Изучено влияние давления ацетилена на термическую изомеризацию бицикло-(2.2.1) гептадиена-2.5 в циклогептатриен и доказано, что давление апетилена уменьшает разложение бицикло-(2.2.1) тепталиена на циклопентациен и ацетилен, в результате чего возрастает выход циклогелтатриена. Так. при 397° повышение давления от атмосферного до 7.2 атм привело к увеличению выхода циклогептатриена с 31.8 до до 53.5%, считая на прореагировавший бициклогептадиен.

Институт органической химин им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

і. А.Ф. Платэн М. А. Прявишникова, Изв. АН СССР. Отл. хим. н. 1956, 741. 2. Н.А.Беликова, Л. Г. Вольфсон, К.В. Кузнецова, Н. Н. Мельников, А. И. Персон, А. Ф. Платэ и М. А. Прянишнинкова, Ж. прикл. хим. 33. 454 (1960).

3. J. S. Chirtel, W. M. Halper, пат ФРГ 937050; РЖХим., 1957, 16830 П. 4. N. V. de Bataaische, Petroleum Maatschappij, Англ. пат 747277; Chem. Abstrs 51. 484 (1957).

W. G. Woods, J. Organ. Chem. 23, 110 (1958).
 W. M. Halper, G. W. Gaertner, E. W. Swiit, G. E. Pollard, Industr. and Engng. Chem. 50, 1131 (1958).
 A. Ladenburg, Ber. 14, 2126, 2403 (1881); Liebigs Ann. Chem., 217, 74 (1883).
 G. Merling, Ber. 24, 3108 (1891).

9. R. Willstätter, Liebigs Ann. Chem. 317, 204 (1901): Ber. 34, 135 (1901). 10. E.P. Kohler, M. Tishler, H. Potter, H. T. Thompson, J. Amer. Chem. Soc.

10. E. P. Kohler, M. Lishler, H. Potter, H. I. Inompson, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1057 (1939).

11. W. V. E. Doering, L. H. K. Don, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2305 (1950); 75, 297 (1953): пат. США 2647081, Chem. Abstrs. 48, 7634 (1954).

12. H. L. Dryden Jr., J. Amer. Chem. Soc. 76, 2481 (1954); H. L. Dryden Jr., B. E. Burgert, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5633 (1955).

13. H. E. Winberg, J. Organ. Chem. 24, 264 (1959).

14. А. Ф. Плать, Н. А. Беликова, М. А. Прянашнакова, В. Т. Алексаняни Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 272.

15. J. F. Eykman, Ber. 25, 3072 (1892).

16. J. B. Conn, G. B. Kistiakowsky, E. A. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1868 (1939).

17. H. L. Finke, D. W. Scott, M. E. Gross, J. F. Messerly, G. Waddington, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5469 (1956).
18. Д. Н. Курсанов в М. Е. Вольпин. Докл. АН СССР 113, 339 (1957).
19. М. А. Прявишникова, Г. М. Дугачева, А. Ф. Платэ в А. Г. Яникин. Докл. АН СССР 132, 857 (1960).

1960, № 12

Л. А. ЯНОВСКАЯ и В. Ф. КУЧЕРОВ

химия ацеталей

СООБЩЕНИЕ 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАЭТИЛАЦЕТАЛЕЙ МАЛОНОВОГО И МЕТИЛМАЛОНОВОГО ДИАЛЬДЕГИДОВ С ВИНИЛЭТИЛОВЫМ И ПРОПЕНИЛОВЫМ ЭФИРАМИ

Ранее [1] мы сообщили о простом обшем методе синтеза ацеталей β-дикарбонильных соединений при реакции ортомуравьиного эфира с виниловыми эфирами, при помощи которого нами были получены тетраэтилацетали ряда малонового и ацетоуксусного альдегида. Представляло интерес изучить возможность дальнейшего наращивания углеродной цепи, исходя из этих легкодоступных соединений. В первую очередь нами были изучены реакции между тетраэтилацеталями малонового и метилмалонового диальдегидов с винилэтиловым и пропениловым эфирами. Ранее реакция тетраэтилацеталя малонового диальдегида с винилэтиловым эфиром была проведена Протопоповой и Сколдиновым [2], которые показали, что в присутствии эфирата трехфтористого бора при значительном избытке тетраэтилацеталя образуется 1,1,3,5,5-пентаэтоксипентан с выходом 34%, считая на виниловый эфир.

Мы изучили реакцию между тетраэтилацеталем малонового диальдегида и винилэтиловым эфиром в присутствии хлористого цинка. Оказалось, что реакция в этом случае проходит вяло и для ее осуществления требуется нагревать реакционную смесь до 40—50°. Независимо от молярных соотношений компонентов (нами были проверены соотношения виниловый эфир — ацеталь от 1:1 до 1:4) всегда образуется смесь продуктов присоединения одной, двух и трех молекул винилового эфира по схеме:

 $(C_2H_5O)_2 CHCH_2CH (OC_2H_5)_2 + n - CH_2 = CHOC_2H_5 \rightarrow (C_2H_5O)_2 CHCH_2 [CHCH_2]_nCH (OC_2H_5)_2$ OC_2H_5 n = 1, 2, 3.

Соотношения первичного, вторичного и третичного продуктов реакции сравнительно мало изменяются при изменении молярных соотношений исходных компонентов. Например выход первичного продукта присоединения тетраэтилацеталя β-этоксиглутарового диальдегида, при соотношении исходных компонентов 1:1, составляет 30% (считая на вступивший в реакцию ацеталь), а при соотношении 1:4—46%. Выход вторичного продукта присоединения 1,1,3,5,7,7-гексаэтоксигептана при изменении соотношения исходных компонентов от 1:4 до 1:1 увеличивается с 12 до 20%, а выход третичного продукта присоединения—1,1,3,5,7,9,9-гептаэтоксинонана— увеличивается при этом с 10 о 15%. Общий выход продуктов реакции составляет таким образом примерно 65—70%. В качестве оптимального для синтеза первичного продукта мы избрали соотношение виниловый эфир: тетраэтилацеталь—1:2, при котором выход первичного продукта составляет обычно 40—45%.

Кроме этой реакции в условиях, подробно описанных в экспериментальной части, нами были осуществлены кочденсации тетраэтилацеталя малонового диальдегида с пропенилозым эфиром и тетраэтилацеталя метилмалонового диальдегида с винилэтиловым и пропенилозым эфирами, причем в двух первых случаях изучались пока только первичные продукты реакции:

С целью изучения свойств полученных тетраэтилацеталей, а также для подтверждения их строения мы исследовали прежде всего гидролиз тетраэтилацеталей в соответствующие диальдегиды. Оказалось, что все тетраэтилацетали чрезвычайно легко, даже при простом перемешивании с дистиллированной водой при нагревании на водяной

бане, гидролизуются с образованием диальдегидов.

Гидролиз тетраэтилацеталя β-этоксиглутарового диальдегида (I) протекает в этих условиях сложно и дает смесь, в которой ИК-спектром обнаружено присутствие тлутаконового диальдегида (II) (1687 см⁻¹) и β-этоксиглутарового диальдегида (III) (1718 см⁻¹) *. При обработке смеси едким натром может быть выделена с выходом 60% натриевая соль енольной формы глутаконового диальдегида (IV а), охарактеризованная в виде известных ацетата (IV б) и бензоата (IV в) [3]. Из нейтральной части после отделения натриевой соли было получено небольшое количество 2,4,6-триэтокситетрагидропирана (V), строение которого подтверждено элементарным анализом, ИКспектром (отсутствие поглощения в области карбонильной группы)

$$(C_2H_5O)_2CHCH_2CHCH_2CH(OC_2H_5)_2\\ | OC_2H_5 | (I)\\ | OC_2H_5 | (I)\\ | OC_2H_5 | (II)\\ | OC_2H_5 | (III) | (V)\\ | ROCH=CHCH=CHCHO\\ R=Na (IV) a; R=COCH_3 (IV) 6; R=COC_6H_5 (IV) B.$$

^{*} ИК-спектры сняты А. Ф. Васильевым.

При аналогичном мягком гидролизе тетраэтилацеталей α -метил- β -этокси (VI) и α, α' -диметил- β -этоксиглутарового диальдегида (VII) с высокими выходами образуются соогветственно α -метил- β -этокси-(VIII) и α, α' -диметил- β -этоксиглутаровый диальдегид (IX). Одновременно с этими основными продуктами в небольшом количестве удалось получить натриевые соли енольных форм α -метил- и α, γ -диметилглутаконового диальдегидов

$$CH_3$$

$$(C_2H_5O)_2CHCHCHCH_2CH(OC_2H_5)_2$$

$$OC_2H_5 \qquad (VI)$$

$$HOCC = CHCH - CHONa + HOCCHCH(OC_2H_5)CH_2CHO$$

$$CH_3 \qquad (VIII)$$

$$CH_3 \qquad (VIII)$$

$$CH_3 \qquad (VIII)$$

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad (VIII)$$

$$CH_3 \qquad (VIII)$$

$$CH_4 \qquad CH_5O)_2CHCHCHCHCH(OC_2H_5)_2$$

$$CC_2H_5 \qquad (VIII)$$

$$OC_2H_5 \qquad (VIII)$$

$$OC_2H_5 \qquad (VIII)$$

$$OC_2H_5 \qquad (VIII)$$

$$OC_2H_5 \qquad (VIII)$$

Строение этоксидиальдегидов (VIII) и (IX) было подтверждено превращением их соответственно в β -пиколин и 3,5-диметилпиридин при реакции с углекислым аммонием. Кроме того, ИК-спектры этих диальдегидов обнаружили характерные полосы поглощения, отвечающие несопряженной альдегидной группе (1718 см⁻¹). Характерная для сопряженной альдегидной группы полоса при 1687 см⁻¹ отсутствовала

в обоих случаях.

Строение солей енольной формы метил- и диметилглутаконового диальдегида подтверждено УФ-спектрами их водных растворов в сравнении с УФ-спектром известной натриевой соли енольной формы глутаконового диальдегида. Во всех случаях обнаружен максимум поглощения, характерный для системы сопряженных двойных связей. Интересно отметить, что в УФ-спектрах натриевых солей енольных форм метил- и диметилглутаконового диальгедидов нет полосы, характерной для сопряженной альдегидной группы, в то время как в УФ-спектре натриевой соли енольной формы глутаконового диальдегида такой максимум имеется (при $226\ m\mu$). Натриевые соли енольных форм метилном растворе хлористым бензолом превращаются в соответствующие кристаллические бензоаты, отвечающие по анализу бензоатам енольных форм этих замещенных глутаконовых диальдегидов.

Омыление 1,1,3,5,7,7-гексаэтоксигептана (X) (n=2), 1,1,3,5,7,9,9-гептаэтоксинонана (X) (n=3) и 1,1,3,5,7,7-гексаэтокси-2,4,6-триметилгептана (XI) водой или очень разбавленной (0,5%-ной) фосфорной кислотой привело к соответствующим этоксидиальдегидам с выходом

порядка 60%.

$$(C_{2}H_{5}O)_{2}CHCH_{2}[CH CH_{2}]_{n} CH(OC_{2}H_{5})_{2}$$

$$OC_{2}H_{5} \qquad (X)$$

Строение полученных этоксидиальдегидов подтверждено анализом на содержание этоксигруппы. Однако эти продукты не являются совершенно индивидуальными, так как ИК-спектры показали наличие в них небольших примесей продуктов отщепления этоксигрупп (помимо полосы $1718~cm^{-1}$ имеется очень слабая полоса при $1687~cm^{-1}$).

В продолжение предыдущей работы мы изучили реакцию ортомуравыного эфира с некоторыми α-замещенными эфирами (α-этил, α-н. бутил, α-фенилвинилэтиловым эфирами) и β-замещенными виниловыми эфирами (β-этил- и β-амилвиниловыми эфирами). Полученные при этом данные подтвердили общие закономерности реакции, установленные нами ранее [1]. В результате реакции были получены не описанные ранее тетраэтилацетали пропионилуксусного, бутирилуксусного и бензоилуксусного альдегидов, а также тетраэтилацетали этил- и амилмалонового диальдегидов. Строение всех продуктов было подтверждено превращением в соответствующие 3 (5)-или 4-замещенные пиразолы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция тетраэтилацеталя малонового диальдегида с винилэтиловым эфиром. К смеси 181 г тетраэтилацеталя малонового диальдегида и 30 мл насыщенного эфирного раствора хлористого цинка добавили при 55—60° в течение 4 час. раствор 43,2 г винилэтилового эфира в 50 г тетраэтилацеталя. Смесь перемешивали час при той же температуре, обработали 20%-ным раствором едкого натра, органический слой отделили и высушили (сульфат магния). После отгонки летучих продуктов в вакууме водоструйного насоса остаток разогнали с дефлегматором длиной 50 см и головкой полной конденсации. В результате выделили:

- 1) 149,5 г исходного ацеталя с т. кип. 77 80° (3 мм); n_D^{19} 1,4115;
- 2) 49,2 ϵ (45,5% выхода от теорет., считая на вошедший в реакцию ацеталь) тетраэтилацеталя β -этоксиглутарового диальдегида с т. кип. 120 122° (3 мм); n_D^{19} 1,4220. Найдено: С 61,04; 61,23; Н 10,80; 10,70%. С₁₅Н₃₂О₅. Вычислено: С 61,61; Н 11,03%.

3) 13,5 ε 1, 1, 3, 5, 7, 7-гексаэтоксигептана с т. кип. 145 — 148° (3 мм); n_D^{22} 1,4295. Найдено: С 62,80; 63,00; Н 10,90; 10,92%. $C_{19}H_{10}O_6$. Вычиснось С 62,60; Н 11,06.

4) 12,5 г 1, 1, 3, 5, 7, 9, 9-гептаэтоксиэтана с т. кип. 174 — 175° (2 мм); n_D^{22} 1,4350. Найдено: С 63,62; 63,47; Н 10,84; 10,80%. С₂₃Н₄₈О₇. Вычислено: С 63,27; Н 11,08%.

Реакция тетраэтилацеталя малонового диальдегида с пропениловым эфиром. К смеси $44\ z$ $(0,2\ M)$, тетраэтилацеталя малонового диальдегида и $7,5\$ $_{M}$ Л насы ценного эфирного раствора хлористого цинка добавили в течение 3 час. при $20-22^\circ$ раствор $17,2\$ $_{Z}$ $(0,2\ M)$ пропенилового эфира в $44\$ $_{Z}$ $(0,2\ M)$ тетраэтилацеталя. Смесь перемешивали при $50-60^\circ$ в течение 4 час. После обычной обработки и разгонки в вакууме выделили:

1) 65,3 ϵ исходного ацеталя с т. кип. $78-80^{\circ}$ (2 мм); n_D^{19} 1,4145;

2) 15,7 ε (43%, считая на вошедший в реакцию ацеталь) тетраэтилацеталя α -метил- β -этоксиглутарового диальдегида с т. кип. 112—115° (2 мм); n_D^{19} 1,4251. Найдено: С 62, 53; 62,61; Н 11,14; 11,08%. $C_{16}H_{34}O_5$. Вычислено: С 62,71; Н 11,32%.

3) 8,4 г фракции с т. кип. 137 — 142° (1 мм); n_D^{19} 1,4335.

4) 3,9 ϵ фракции с т. кип. до 187° (1 мм); n_D^{π} 1,4365. Вещества (3) и (4) представляют собой более высокие продукты присоединения строение,

которых пока не изучалось.

Реакция тетраэтилацеталя метилмалонового диальдегида с винилэтиловым эфиром. К смеси 43,4 г (0,1 M) тетраэтилацеталя метилмалонового диальдегида и 5 mn насыщенного эфирного раствора хлористого цинка добавили в течение 2,5 час. раствор 7,2 г (0,M) винилэтилового эфира в 43,4 г (0,1 M) тетраэтилацеталя. Реакция проходит умеренно экзотермически, к концу добавления винилового эфира максимальный подъем температуры достигал 28° , затем смесь перемешивали в течение часа при 50° . После обычной обработки и перегонки продукта реакции с дефлегматором высотой 30 cm и голозкой полной конденсации получено:

1) 27,6 ϵ исходного ацеталя с т. кип. $83-85^{\circ}$ (3 мм): $n_D^{20.5}$ 1,4145.

2) 11,6 ε (46,2%, считая на вошедший в реакцию ацеталь) α -метил- β -этоксиглутарового диальдегида с т. кип. 124 — 127° (3 мм); n_D^{20} 1,4260. Найдено: С 62,60; 62,66; Н 11,10; 11,10%. С₁₆Н₃₄О₅. Вычислено: С 62,71; Н 11,32%.

Кроме того, получено 6.3~e продукта с т. кип. до 180° (3 мм) и

 $n_D^{20,5}$ 1.4310.

Реакция тетраэтилацеталя метилмалонового диальдегида с пропениловым эфиром. К смеси 47,6 г тетраэтилацеталя метилмалонозого диальдегида и 7,5 мл насыщенного эфирного раствора хлористого цинка добавили в течение 2 час. при комнатной температуре раствор 17,2 г пропенилового эфира в 46 г ацеталя, после чего смесь перемешивали два часа при 40—60°. На другой день после обычной обработки и разгонки с дефлегматором в 30 см и голозкой полной конденсации получили;

1) 64,9 ϵ исходного ацеталя с т. кип. $82-84^{\circ}$ (3 — 4 мм); n_D^{20} 1,4145.

2) $16,4\ \varepsilon$ (42% ог теорет., считая на вошедший в реакцию ацеталь) тетраэтилацеталя $\alpha\alpha'$ -диметил- β -этохсиглутарозого диальдегида с т. кип. $133-136^\circ$ ($4\ mm$); $117-120^\circ$ ($2\ mm$); n_D^{20} 1,4298. Найдено: С 64,01; 64,17; Н 11,01; 11,20%. С $_{17}$ Н $_{35}$ О $_{6}$. Вычислено: С 63,71: Н 11,32%.

3) 9,8 г 1,1,3,5,7,7-гексаэтокси-2,4,6-триметилгептана с т. кип. 162—165° (4 мм); 146—150° (2 мм); n_D^{19} 1,4405. Найдено: С 64.85; 64.72;

Н 11,11; 11,01%. $C_{22}H_{46}O_6$. Вычислено: С 64,98; Н 11,40%.

4) 1.8 г фракции с т. кип. до 195° (2 мм); n_D^{20} 1.4425.

Омыление тетраэтилацеталя β -этоксиглутарового диальдегида (I) и превращения продуктов омыления. 1. $26 \ \epsilon$ (0,089 M) тетраэтилацеталя β -этоксиглутарового диальдегида, $10 \ \text{мл} \ 1\%$ -ной фосфорной кислоты и $30 \ \text{мл}$ воды тщательно перемешивали при нагревании на водяной бане до образозания

гомогенного раствора. После охлаждения светло-коричневый раствор дважды экстрагирозали эфиром. Водный слой полщелочили 4 ε твердого едкого натра, причем после охлаждения льдом полученного коричнево-красного щелочного раствора выпала известная натриевая соль енольной формы глутаконового диальдегида в виде красивых золотисто-коричневых игл (1,6 ε); λ_{max} (в воде) 226 $m\mu$ ($\lg \varepsilon 3,426$); 363 $m\mu$ ($\lg \varepsilon 4,545$).

При встряхивании водного щелочного раствора 2 ε натриевой солн енольной формы глутаконового диальдегида с 2 ε хлористого бензоила получено 2.5 ε бензоата енольной формы глутаконового диальдегида с т. пл. $119-121^\circ$ (из водного спирта), который, по литературным данным, имеет т. пл. $116-118^\circ$ [3]. Найдено; С 71.03; 71.17; Н 4.90; 4.95%. $C_{12}H_{10}O_3$.

Вычислено: С 71,28; Н 4,99%.

При обработке описанной выше соли эквимолярным количеством уксусного ангидрида образуется аветат снольной формы глутаконового диальдегида с т. пл. 73,5—75° (из петролейного эфира); литературные давные [3]: т. пл. 75°.

Эфирный экстракт, полученный после омыления ацеталя (см. выше), высушили сульфатом магния, эфир отогнали и жидкий остаток перегнали в вакууме. Почти весь продукт перегнался в пределах $\epsilon 0-82^{\circ}$ (2 мм); n_D^{21} 1,4385. Получено всего 7,8 г жидкого продукта, который по анализу представлял собой смесь. Для установления его состава были проведены следующие превращения: а) при добавлении горячего раствора 2 г едкого натра в 5 мл воды к 2,8 г жидкого продукта наблюдаєтся бурная реакция и при охлаждении выпадает 0,9 г дигидрата натриевой соли енольной формы глутаконового диальдегида, давшей бензоат с т. пл. 119—120°, идентичный описанному выше. б) 5 г жидкого продукта смешали с 3 г углекислого аммония, причем наблюдалось разогревание смеси и вспенивание. Жидкие продукты реакции отогнали, растворили в эфире и эфирный раствор высушили (едкое кали и сульфат магния). Путем тщательной разгонки было выделено 1,1 г пиридина с т. кип. 112—114°; n_D^{10} 1,5052, пикрат из которого (т. пл. 161—163,55°) оказался идентичным с заведомым образцом.

2. 14,6 г (0,05 M) тетраэтилацеталя β-этоксиглутарового диальдегида и 20 мл дистиллированной воды перемешивали при нагревании на кипящей водяной бане до образования гомогенного раствора. Полученный прозрачный красновато-коричневый раствор смешали с растеором 5 г (0,15 M) едкого натра в 25 мл воды и охладили льдом. Выделено 5,3 г (68%) дигидрата натриевой соли енольной формы глутаконового диальдегида, которая с хорошим выходом дает бензоат енольной формы глутаконового диальдегида,

идентичный описанному выше.

Щелочной раствор после выделения натриевой соли тщательно извлекали эфиром, экстракт высущили (сульфат магния) и после разгонки получили 1,5 г 2, 4, 6-триэтокситетрагидропирана с т. кип. 77—77,5° (1...мм): $n_D^{20.5}$ 1,4352. Найдено: С 60,40; 60,70; Н 9,95; 10,09%. $C_{11}H_{22}O_4$. Вычисле-

но: С 60,52; Н 10,16%.

При обработке 2, 4,6-триэтокситетрагидропирана 20%-ным раствором едкого натра с выходом до 80% образуется дигидрат натриегой соли енольной формы глутаконового диальдегида, который при реакции с хлористым бензоилом в щелочной среде дал бензоат енольной формы глутаконового диальдегида, идетичный вышеописанному.

3. Смесь 14,6 г (0,05 M) тетраэтилацеталя β-этоксиглутарового диальдегида (I) и 20 мл 0,5%-ной фосфорной кислоты перемешивали при нагревании на водяной бане до образования гомогенного раствора. Смесь охладили, подщелочили раствором 2,8 г едкого натра в 20 мл воды. К охлажденному щелочному раствору добавили 8,5 г (0,05 M) хлористого бензоила и энергично встряхивали. Получено 7,4 г (70% от теорет.) бензоата енольной формы глутаконового диальдегида, который после кристаллизации

из бензола плавился при $119,5-121^{\circ}$ и не дал депрессии с образцом, описанным выше.

Омыление тетраэтилацеталя α -метил- β -этоксиглутарового диальдегида. 1) 17,7 ϵ тетраэтилацеталя α -метил- β -этоксиглутарового диальдегида и 20 мл 1%-ной фосфорной кислоты энергично перемешивали при нагревании на водяной бане до образования гомогенного раствора. После охлаждения смесь извлекали эфиром. Водный слой подщелочили 2 ϵ едкого натра. При охлаждении получен осадок натриевой соли енольной формы метилглутаконозого диальдегида (0,6 ϵ), шелковистые белые иглы, $\lambda_{\rm max}$ (в воде) 363 $m_{\rm p}$ ($\log \epsilon$ 2,769).

Аналогично вышеописанному из натриевой соли получили бензоат енольной формы метилглутаконового диальдегида в виде слегка коричневых игл с т. пл. 110—112° (из спирта). Найдено: С 72,32; 72,17; Н 5,16; 5,21%.

 $C_{13}H_{12}O_3$. Вычислено: С 72,21; Н 5,59%.

Оснозной эфирный экстракт (см. выше) высушили сульфатом магния и разогнали в вакууме. Получено 7 ε (62% от теорет.) α -метил- β -этоксиглутарозого диальдегида с т. кип. 88 -90° (2 мл); n_D^0 1,4395. Найдено: С 61,10:

60,98; Н 9,29; 9,32%. С₈Н₁₄О₃. Вычислено: С 60,74; Н 8,92%.

Для доказательства строения 5 ε α -метил- β -этоксиглутарового диальдегида обработали 3 ε углекислого аммония, как было описано выше для жидкого продукта, выделенного после гидролиза тетраэтилацеталя, β -этоксиглутаконового диальдегида. Получено 1,3 ε β -пикотина с т. кип. 142—145° и n_D^{15} 1,5085, пикрат из когорого имеет т. пл. 148—149° и не дает депрессии с заведомым образцом.

2) 5,4 г тетраэтилацеталя α-метил-β-этохсиглутарозого диальдегида и 10 мл 1%-ной фосфорной кислоты перемешивали при нагревании на кипящей водяной бане до начала выпадения темной смолы. Раствор декантировали от образовавшейся смолистой массы, охладили льдом и прибавили 2 г едкого натра. Образовавшуюся темную смесь разбавили ацетоном и на другой день отделили выделившуюся натриевую соль. После промывки ацетоном, эфиром и высушивания получили 4 г натриевой соли, из когорой обычным путем получено 1,5 г бензоата, идентичного вышеописанному.

Из эфирного экстракта после перегонки выделено 7 ε (\sim 80% от теорет.) $\alpha.\alpha'$ -диметил- β -этоксиглутарового диальдегида с т. кип. $101-104^{\circ}$ (3 мм); n_{0}^{30} 1,4390. Найдено: С 62,85; 62,38; Н 9,67; 9,77%. С₉Н₁₆О₃. Вычислено %:

C 62,76; H 9,36%.

Из 2,6 г полученного диальдегида и 3 г углекислого аммония получено аналогично описанному выше, в случае α -метил- β -этоксиглутарового диальдегида, 0,5 г жидкости с n_D^{20} 1,5062, из которой был получен пикрат с т. пл. $240-242^\circ$ (из воды), что соответствует температуре плавления пикрата 3,5-диметилпиридина [4]. Найдено: С 46,21; 46,50; Н 3,60; 3,67%. $C_{13}H_{12}N_4O_7$. Вычислено: С 46,03; Н 3,60%.

Омыление 1, 1, 3, 5, 7, 7-гексаэтоксигептана. 18,2 ε (0,05 M) 1, 1, 3, 5, 7, 7-гексаэтоксигептана омыляли 20 Mл воды обычным путем. Полученный гомогенный раствор извлекали эфиром. После высушивания сульфатом магния и разгонки получили 6,5 ε (60% от теор $^{\circ}$ т.) 3,5-диэтоксигептандиаля-1,7 ε т. кип. 100,5—102° (0,3—0,5 Mм); n_D° 1,4462. Найдено: С 60,72; 60,65;

Н 9,31; 9,39; ОС₂Н₅ 40,34, 40,72%. С₁₀Н₂₀О₄. Вычислено: С 61,09; Н 9,32; ОС₂Н₅ 44,12%.

Омыление 1, 1, 3, 5, 7, 9, 9-гептаэтоксинонана. Омыление проведено аналогично предыдущему. Из $10.9 \ \epsilon$ 1, 1, 3, 5, 7, 9, 9-гептаэтоксинонана получено $\sim 3 \ \epsilon$ 3, 5, 7-триэтоксинонадиаля-1,9 с т. кип. $140-145^\circ$ (в бане) при $0.5 \ \text{мм}; \ n_D^{20.5} \ 1,4510$. Найдено: $OC_2H_5 \ 44,57; \ 45,02 \ \%$. $C_{15}H_{28}O_5$. Вычислено: $OC_2H_5 \ 46,87\%$.

Результаты определения С и Н занижены на 0,7—0,8% (для С) и 0,5—0,6% (для Н). Таким образом, полученный продукт не является досгаточно чистым. Заниженные результаты можно объяснить скорее всего легкой окисляемостью диальдегида, который быстро приобретает желтую

окраску при хранении.

Омыление 1, 1, 3, 5, 7, 7-гексаэтокси-2, 4, 6-триметилгептана. Омыление 13,3 ϵ 1, 1, 3, 5, 7, 7-гексаэтокси-2, 4, 6-триметилгептана проведено нагреванием на кипящей водяной бане с 15 m 1%-ной фосфорной кислоты в течение 2,5 час. После обычной обработки и двукратной перегонки получено 2,5 ϵ 3,5-диэтокси-2, 4, 6-триметилгептадиальдегица-1,7 с т. кип. 112—115° (2 m 2), n_D^{18} 1,4580. Диальдегид не удалось выделить в аналитически чистом состоянии, результаты определения С и Н так же, как в предыдущем случае, были заниженными, по-видимому из-за легкой окисляемости диальдегида. Найдено: OC_2H_5 36,06; 36,81%. $C_{12}H_{24}O_4$. Вычислено: OC_2H_5 38,78%.

Получение тетраэтилацеталя бензоилуксусного альдегида. К 29,6 г (0,2 M) ортомуравьиного эфира и 10~мл насыщенного эфирного раствора хлористого цинка добавили медленно при температуре не выше $30-35^\circ$ 14,8~г (0,1 M) α -фенилвинилэтилового эфира, перемешивали час при $40-45^\circ$, после чего смесь обработали 20~%-ным раствором едкого натра. Органический слой отделили и высушили (сульфат магния) и разогнали в вакууме. Получено 19,5~г (65%) тетраэтилацеталя бензоилуксусного альдегида с т. кип. $148-150^\circ$ (8 мm); n_2^{22} 1,4692, при стоянии кристаллизуется. Найдено: С 68,89; 68,70; H 9,38; 9,38%. $C_{17}H_{28}O_4$. Вычислено: С 69,89; H 9,52%.

Для подтверждения строения 16,3 г тетраэтилацеталя прибавили к раствору 3,7 г хлоргидрата гидразина и 2,5 мл 2 N соляной кислоты в 10 мл воды при $45-50^\circ$. Смесь нагревали 1 час при той же температуре, затем 10-15 мин. на кипящей водяной бане. После охлаждения прозрачный раствор обработали 50 мл 40%-ного раствора едкого натра, извлекали эфиром, высущили сульфатом магния. Перегонкой выделено 5,2 г (69% от теорет.) 3(5) фенилпиразола с т. кип. $155-157^\circ$ (3 мм), который закристаллизовался. После кристаллизации из воды кристаллы имели т. пл. $76,5-79^\circ$, что соответствует литературным данным [5]. Найдено: N 19,19; 19,24%. $C_9H_8N_2$. Вычислено: N 19,43%.

Полученный из фенилпиразола пикрат имел т. пл. 172—172,5°, что

также соответствует литературным данным [5].

Получение тетраэтилацеталя бутирилуксусного альдегида. Из 12,8 г (0,1 M) α -бутилвинилэтилового эфира и 29,6 г ортомуравьиного эфира, аналогично предыдущему, получено 15,6 г (56%) тетраэтилацеталя бутироилуксусного альдегида с т. кип. 120—122° (9 $_{MM}$); n_D^{22} 1,4260. Найдено: С 65,37; 65,19; Н 11,36; 11,26%. $C_{15}H_{32}O_4$. Вычислено: С 65,18; Н 11,67%.

Аналогично предыдущему из 11,7 г тетраэтилацеталя получено 2,7 г (50%) 3 (5)-н. бутилпиразола с т. кип. $115-117^{\circ}$ (6 мм); $n_D^{19,5}$ 1,4830, пикрат которого имеет т. пл. $110,5-111,5^{\circ}$ (из бензола). Найдено: N 20,45;

20,25%. С₁₃H₁₅O₆N₅ Вычислено. N 20,76%.

Получение тетраэтилацеталя пропионилуксусного альдегида, Аналогично предыдущему из 20 г (0,2 M) α -этилвинилового эфира и 59,2 г (0,4 M) ортомуравьиного эфира получено 29,1 г (60% от теорет.) тетраэтилацеталя пропионилуксусного альдегида с т. кип. 71—73° (1 MM); $n_1^{17.5}$ 1,4222. Найдено: С 62,65; 62,74; Н 11,12; 11,10%. $C_{13}H_{28}O_4$. Вычислено: С 62,87; Н 11,37%.

По описанной выше методике из 12,4 г тетраэтилацеталя получено 2 г (40%) 3 (5)-этилпиразола с т. кип. 95—96° (7 мм); n_D^{20} 1,4918, пикрат которого имеет т. пл. $129.5 - 130.5^{\circ}$ (из бензола), что соответствует литера-

турным данным [6].

Получение тетраэтилацеталя этилмалонового диальдегида. Аналогично предыдущему из $13.7 \ \epsilon \ (0.137 \ M)$ β -этилвинилэтилового эфира и $29.6 \ \epsilon$ (0,2 М) оэтомуравьиного эфира в присутствии 5 мл насыщенного эфирного раствора хлористого цинка получено 23,2 г (69% от теорет.) тетраэтилацеталя этилмалонового диальдегида с т. кип. $116-118^{\circ}$ (16 мм); n_D^{20} 1.4190. Найдено: С 62,88; 63,02; H 11,41; 11,40%. С₁₃Н₂₈О₄. Вычислено: С 62,87; H 11.37%.

Из 4,8 г тетраэтилацеталя обычным путем получено 1,5 г 4-этилпиразола, т. кип. $87-89^{\circ}$ (2 мм); n_D^{20} 1,4868, пикрат которого имеет т. пл. 142—145,5° (из бензола). Найдено: N 21,21; 21,23%. С₁₁Н₁₁N₅. Вычислено:

N 21,53%.

Получение тетраэтилацеталя амилмалонового диальдегида. Из 14,2 г $(0,1\ M)^{\circ}$ β-н. амилвинилэтилозого эфира и $22,2\ \epsilon\ (0,15\ M)^{\circ}$ ортомуравьиного эфира обычным путем получено 18,8 г (65% от теорет.) тетраэтилацеталя н. амилмалонового диальдегида с т. кип. $143-146^{\circ}$ (15 мм); n_D^{19} 1,4252. Найдено: С 66,05; 66,03; H 11,66; 11,67%. С₁₆Н₃₄О₄. Вычислено: С 66,16; H 11.80%.

Из 14,5 г тетраэтилацеталя обычным путем (в отличие от предыдущего пспользовано 15 мл соляной кислоты 1:1) получено 1,4 г 4-н. амилпиразола с т. кип. $118-120^\circ$ (2 мм); $n_D^{16.5}$ 1,4792, пикрат которого плавится при 75,5—77,5 $^\circ$ (из бензола). Найдено: N 16,63; 16,70%. $C_{14}H_{17}O_7N_5$. Вычисле-

но: N 16,80%.

Выводы

1. Изучена возможность использования тетраэтилацеталей малонового и метилмалонового диальдегидов в реакциях наращивания углеродной цепи при взаимодействии с винилэтиловым и процениловым эфирами.

2. Разработан метод получения и изучено омыление тетраэтилацеталей β -этоксиглутарового, α -метил- β -этоксиглутарового и $\alpha\alpha'$ -диметил- β -этокси-

глутарозого диальдегидов.

3. Впервые получены тетраэтилацетали пропионил-, бутирил- и бензоилуксусного альдегида и тетраэтилацетали этил- и амилмалонового диальдегида.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 6.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Л. А. Яновская, С. С. Ю фит и В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 1246. 2. Т. В. Протопопова и А. П. Сколдинов, Ж. общ. химии 27, 57 (1957).

3. Р. В au m garten, Ber. 57, 1622 (1924). 4. М. П. Опарина, Ж. русск. хим. о-ва 61, 2001 (1929). 5. J. Auwers, Schmidt, Ber. 58, 537 (1925). 6. А. Н. Несмеянов и др., Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1950, 350.

1960, № 12

В. А. СМИТ, А. В. СЕМЕНОВСКИЙ и В. Ф. КУЧЕРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И МЕХАНИЗМА ЦИКЛИЗАЦИИ ИЗОПРЕНОИДОВ*

СООБЩЕНИЕ 2 **. ЦИКЛИЗАЦИЯ ЦИС- И ТРАНС-ГЕРАНИЛАЦЕТОНОВ

Многочисленные работы, посвященные изучению путей биосинтеза тритерпенов и стероидов, позволили сформулировать биогенетическое правило изопреноидов [2], согласно которому оказалось возможным дать единую схему образования в природе полициклических терпенов и стероидов путем структурно избирательной и стереоспецифичной циклизации их ациклических предшественников. Это превращение, протекающее в живом организме под действием ферментов, моделируется реакцией циклизации изопреноидов под действием кислых катализаторов, широко изученной за последние годы [3]. Возможность стереоспецифичного осуществления этой реакции была показана па ряде простых примеров [4—7], однако предложенный для этого метод удобен лишь для циклизации кислот.

Нами была поставлена задача разработать более общую методику для структурно и пространственно избирательной циклизации изопреноидов. Рансе мы показали [1], что метод низкотемпературной циклизации в растворе нитропарафинов под дейстивием 100%-ной серной кислоты достаточно удобен для циклизации кетонов типа псевдоионона и позволяет свести к минимуму изомеризационные превращения образующихся первичных продуктов циклизации. В настоящей работе показано, что та же методика дает возможность гладко осуществлять циклизацию кетонов типа теранилацетона и изучать ее структурную

и пространственную направленность.

Для кетонов этого типа в литературе отсутствуют удобные методы циклизации, и поэтому мы вначале подробно исследовали возможность использования различных агентов для этой реакции. Как было ранее показано Навом [8], геранилацетон (I) под действием BF₃ дает сложную смесь продуктов, из которой с выходом только ~17% был выделен 2,5,5,9-тетраметилгексагидрохромен (II), способный легко давать производные 3-окситетрагидроионона (III) и изомеризоваться под действием кислот в дигидро-β-ионон (IV). Мы нашли, что при циклизации (I) при помощи общепринятых циклизующих агентов может образоваться следующая смесь продуктов реакции:

^{*} Настоящее исследование было начато под руководством академика И. Н. Назарова.

** Сообщение I см. [1].

Анализ образующейся смеси производился следующим образом: продукт гидратации — 2,6-диметилундекандиол-2-6-он-10 (V) легко отделялся благодаря хорошей растворимости в воде; в оставшейся смеси определялось суммарное содержание (II) и (IV) оксимированием, а индивидуальные продукты выделялись в виде семикарбазонов. Углеводородная фракция детально не исследовалась и ее возможное строешие принято на основе данных Штолля [9]. Полученные нами результаты по циклизации (I) под действием различных агентов приведены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что содержание продуктов реакции в смеси зависит как от природы циклизующего агента, так и от условий проведения реакции. Образование (V) зависит от содержания воды в реакционной смеси, а количество (VI) и (IV) в основном определяется температурой проведения реакции и может быть сведено до минимума лишь при низких температурах. Именно поэтому классические методики проведения реакции циклизации (температура 0÷30°, неабсолютные среды) оказались совершенно не пригодными для структурно однозначной циклизации (I). Использование различных кислых катализаторов в этих условиях не приводило к удовлетворительным выходам хромена (II). Более подходящим оказался комплекс

Таблица 1

**	Количество			Суммар-	Содер-	В	ыход %
Количество цикли- зующего агента в г на 10 г (I)	растворителя в мл на 10 г (I)	Температура, °С	Время,	выход продуктов циклиза- ции, %	жание С-О в смест	(11)	(IV) (V)
H ₂ SO ₄ (98%), 50 z H ₃ PO ₄ (85%), 50 z (H ₃ PO ₄) _x , 15 z HCOOH, 30 z+H ₂ SO ₄	Эфир, 40 Эфир, 50	5 60 30	80 60 10	65 60 35	72 15 7	15	_ 10
4,0, e HCOOH, 30 e BF ₃ (C ₂ H ₅) ₂ 0; 10 e BF ₃ ·H ₃ PO ₄ , 20 e BF ₃ ·H ₃ PO ₄ , 20 e	Бензол, 80 —	5 70 50 -30-50 -30-50		70 80 65 53 40	65 70 40 92 91	15 - 20 20	25 — 10 — 40* — 40*
Катионит КУ-2, 10 г HClO ₄ (73%) 17,0 г То же »	Вода, 1 мл — СН ₃ NO ₂ , 20 мл (CH ₃ CO) ₂ 0; 55 г	95 -28-35 30 -60 25	60 20 2 30 4	70 43 36 50 65	10 85 85 96 80	30 25 40 -	5 — 50 — 45 — 30 — 5
HClO ₄ (73%), 17 г+ +P ₂ O ₅ , 12,5 г То же	Эфир, 10 мл	4-8	3	65	90	45 55	- 20 - 15

^{*} Смесь разлагали водой.

^{**} Смесь разлагали пиридином; регене рировалось 40% (I).

Таблица 2

	Количество	77		Суммарный	Содер-	Выход %		
Количество H ₂ SO ₄ вгна 10 г (I)	растворителя в мл на 10 г (I)	Темпе- ратура, °С	Время, мин.	выход продуктов циклизации, %	жание С=О группы %	(11)	(IV) (V)	
100%-ная Н₂ЅО₄, 27 г	C ₃ H ₇ NO ₂ , 20	65	20	80	95	72		
То же	C ₃ H ₇ NO ₂ , 20	-90	15	82	88	60		
»	CH3NO2, 20		35	84	95	65	- 5-10	
100%-ная Н ₂ SO ₄ , 1,7 г	CH ₃ NO ₂ , 20	30	65					
100%-ная Н₂ЅО₄, 34 г	Эфир, 20	-30	10	85	75	55-60	- 10	
Олеум, 15%-ный, 34 г	Эфир, 20	-30	10	50	85	.40		
77%-ная, 18,0 г	_	-25	5	55	72	20	40	
64%-ная, 30 г	gundamin	10	20	50	60	J	5 40	

^{*} Полностью регенерирован (1).

 $BF_3 \cdot H_3 PO_4$, позволяющий снизить температуру реакции, сократить ее время и почти полностью устранить образование (IV) и (VI). Однако и в этом случае получается заметное количество диола (V), причем гидратация происходит в момент разложения реакционного комплекса водой. Мы показали, что применение хлорной кислоты также сводит к минимуму образование (IV) и (VI). При этом выход диола (V) определяется концентрацией хлорной кислоты и не зависит от других факторов (температура, время реакции, количество кислоты). Подавить образование (V) удается уменьшением содержания воды в реакционной среде добавлением P_2O_5 или $(CH_3CO)_2O$. Таким путем можно довести выход хромена (II) до 50-55%, однако при этом может образоваться взрывоопасная смесь.

Дальнейшие исследования по подбору условий показали, что получить с хорошим выходом хромен (II) удается лишь при применении 100%-ной серной кислоты при пизкой температуре в растворе нитропарафина (табл. 2). В этих условиях реакция протекает вполне однозначно, и выход хромена может достигать 70—75%. Замена нитропарафинов другими растворителями с низкой температурой замерзания

дает худшие результаты.

Разработанный нами удобный метод циклизации геранилацетона в хромен, позволяющий проводить эту реакцию в максимально мягких условиях, дал нам возможность изучить пространственную направленность этой реакции, что было важно для подтверждения общих закономерностей стереохимии и механизма реакции циклизации изопреноилов. Для этой цели геранилацетон, полученный по методу Кэролла [10] и являвшийся смесью транс-цис-изомеров (3:2), был разделен путем фракционирования на колонке эффективностью 100 теоретических тарелок. Полученные фракции очищались через семикарбазоны, в результате чего были выделены индивидуальные стереоизомеры геранилацетона: транс- $\Delta^{6,7}$ -геранилацетон (1а), семикарбазон, т. пл. 95—95,5° (литературные данные [11]; т. пл. 92—93°) и цис- $\Delta^{6,7}$ -геранилацетон (1б), семикарбазон, т. пл. 89—90° (литературные данные [11], т. пл. 90—91°). При циклизации (1а) был получен с выходом \sim 80% хромен (Па), дающий с высоким выходом семикарбазон 3-окситетрагидроионо-

на с т. пл. 192—193° (IIIa) (литературные данные [8]: т. пл. 193—193,5°). В тех же условиях циклизация (16) приводит к изомерному хромену (II6), который образует семикарбазон с т. пл. 136—139° (III6) (литературные данные [12]: т. пл. 137°; [13]: т. пл. 138—145°). При циклизации смеси (1а) и (16) в соотношении 3:2 получается смесь хроменов (IIa) и (II6), из которой было выделено 50% (IIIa) и ~10% (III6). Как было доказано Олофом [14], хромен (IIa), дающий семикарбазон (IIIa) с т. пл. 192—193°, обладает транс-сочленением колец, и, следовательно, изомерный ему хромен (II6), дающий семикарбазон (III6) с т. пл. 136—139°, должен иметь пис-сочленение колец.

Полученные данные показывают, что в разработанных нами условиях реакция циклизации геранилацетона протекает стереоспецифично, причем из транс-изомера (Ia) образуется хромен с транс-сочленением циклов, а из цис-изомера (Iб) — хромен с цис-сочленением циклов*. Этот результат хорошо согласуется с представлениями Ружички о ме-

ханизме циклизации изопреноидов.

Как следует из этих представлений, возможны два крайних случая механизма циклизации 1,5-диенов, которая рассматривается как частный случай электрофильного присоединения по С=С связи. В первом случае реакция может идти с промежуточным образованием классических плоских карбониевых ионов, тогда как во втором — через стадию образования неклассического катиона, в котором сохраняется исходная конфигурация заместителей. Очевидно, что если в какой-либо из определяющих конфигурацию стадий реакции промежуточным продуктом является классический карбониевый нон, то при этом вообще должна образовываться смесь возможных стереоизомеров с преобладанием энергетически более выгодного. Если же промежуточной фазой реакции является неклассический катион или п-комплекс, то в этом случае реакция должна проходить по схеме антипараллельного присоединения и давать продукты, конфигурация которых определяется только конфигурацией и конформацией исходного диена. Отсюда следует, что при образовании бициклической системы в результате циклизации ациклического 1,5,9-триена, стереохимия сочленения колец будет определяться расположением заместителей у 5,6—С=С связи, только в том случае, если реакция идет в одну стадию без образования устойчивых промежуточных моноциклических продуктов **. Если же циклизация будет идти в результате последовательного замыкания сначала одного, а затем другого циклов, то образующийся бициклический продукт независимо от изомерии по центральной C = C связи исходного триена должен обладать цис-сочленением колец, как это имеет место при циклизации Δ^4 -бутенилциклогексенов [7].

Применение этих представлений к наблюдавшемуся нами случаю стереоспецифичной циклизации геранилацетона позволяет представить механизм этой реакции в виде общей схемы, приведенной ниже.

Поскольку реакция циклизации (I) оказалась стереоспецифичной, то исключается образование плоского карбониевого иона в определяющей конфигурацию фазе реакции, т. е. на стадии образования цикла. Стереоспецифичность циклизации показывает также, что образование бициклического хромена идет не через стадию первоначального замыкания одного цикла, так как в этом случае и из (Ia) и из (Iб) должен был образоваться один и тот же цис-хромен (IIб).

** Для ациклических соединений рассматривается лишь энергетически более выгодная кресельная конформация.

^{*} Нав показал [8], что под действием BF_3 и из чистого (Ia) и из смеси (Ia) и (I6) образуется с одинаковым выходом один и тот же транс-хромен (IIa).

Таким образом, наши результаты показывают, что при образовании бициклической системы хромена оба цикла замыкаются одновременно, причем образующиеся связи антипараллельны, как это и должно быть, если рассматривать в качестве промежуточной стадии реакции образование неклассического катиона. Нужно отметить, что в очень немногочисленных работах по стереохимии циклизации ациклических соединений исследовались только соединения с транс-конфигурацией центральной С=С связи [6, 15], что не дало возможности однозначно решить вопрос о пространственной направленности реакции по этому центру, определяющему стереохимию сочленения колец. Вопрос о пространственной направленности реакции решался достаточно строго лишь для концевой двойной связи [4, 5, 6], которая к тому же была, как в случас апофарнезиловой кислоты [6], дизамещенной, а не тризаме-

щенной, что наиболее характерно для изопреноидов. Результаты наших опытов по стереоспецифической циклизации геранилацетона показывают, что и в тех случаях, когда реакция идет с участием трехзамещенной C=C связи, и где, следовательно, возможно промежуточное образование энергетически выгодного третичного карбониевого иона, реакция тем не менее проходит как антипараллельное и одновременное присоединение по участвующим в реакции двойным связям с вероятным промежуточным образованием неклассического катиона (π -комплекса).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклизация транс- $^{\Delta_{6},7}$ -геранилацетона (Ia) K охлажденному до — 65° -раствору 30~мл серной кислоты (100~%) в 40~мл сухого нитропропана прибавляли в течение 15~ мин. при перемешивании 20~г транс-геранилацетона.

Образующийся прозрачный раствор лимонно-желтого цвета выдерживали еще 5 мин. при этой температуре и выливали при перемешивании в смесь 300 мл петролейного эфира и 400 мл ледяной воды. Бесцветный органичес кий слой отделяли, водный раствор экстрагировали петролейным эфиром $(4 \times 100 \text{ мл})$, соединенный экстракт промывали раствором бикарбоната натрия, водой и сушили поташом. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Получено 16,0 г транс-хромена (IIa), т. кип. 67—68° $(1 \text{ мм}); n_D^{20} 1,4850$ (литературные данные [8]: т. кип. $82-83^{\circ}$ (2 мм); n_D^{20} 1,4865); по данным оксимирования продукт циклизации содержит 95% кетогруппы.

Из 3,0 г (IIa) обычным путем получено 3,7 г (выход 90%) семикарбазона (IIIa) (т. пл. 183—185°), который после двукратной перекристаллизации из водного метанола имеет т. пл. $192-193^{\circ}$ (литературные данные [8]: т. пл. 193—193,5°). Найдено: С 62,02; 62,15; Н 10,04; 9,84; N 15,54;

15,46%. С₁₄Н₂₇N₃О₂. Вычислено: С 62,42; Н 10,00; N 15,6%.

Шиклизация цис- $\Delta^{6,7}$ -геранилацетона (Іб). Аналогично предыдущему опыту из 4,0 г цис-геранилацетона получено 2,6 г продукта циклизации (11б), т. кип. $67-72^{\circ}$ (1 мм); $n_D^{20}1,4820$, который по данным оксимирования содержит 92% кетогруппы. Из 2,2 г этого продукта получено 2,7 г семикарбазона в виде густого масла, которое постепенно закристаллизовывается • (т. пл. 100—125°). После перекристаллизации из этилацетата получено 1,2 г семикарбазона (IIIб), т. пл. 136—139° (литературные данные [13]: т. пл 137°; [12]: т. пл. 138—145°), из маточных растворов выделено еще 0.3~e~(III6) с т. пл. $124-130^\circ$. Остаток после отделения (III6) — некристаллизующееся масло. Общий выход (III6) — 50% (считая на II6)*. Найдено: С 62,48: 62,65; Н 10,23; 10,09%; С₁₄Н₂₇N₃O₂. Вычислено: С 62,42; Н 10,00%.

Циклизация смеси цис- $\Delta^{6,7}$ -и транс- $\Delta^{6,7}$ -геранилацетонов (2:3). Исходный геранилацетон получали по методу Кэролла [10], т. кип. 74—78° (1 мм); n_D^{20} 1,4670. Опыт проводился аналогично вышеописанным. Из 20 г смеси (Ia) и (Іб) получено $14.5 \ \varepsilon$ смеси (Іб) и (Іб) с т. кип. $61-66^{\circ}$ (1 мм); $n_D^{20}1,4840$, содержащей по данным оксимирования 92% кетона. Из 3,0 г этой смеси обычным путем получено 2,5 г (выход 50%) семикарбазона (IIIa) с т. пл. 183—185°, идентичного описанному в первом опыте. Из маточных растворов после удаления растворителя удается выделить ~ 0,25 г семикарбазона (IIIб) с т. пл. 135—141° (выход ~ 6%).

Циклизация геранилацетона под действием 73%-ной НСО4**. В охлажденную до — 35° хлорную кислоту (10 мл) прибавляли при перемешивании геранилацетон (10 г) так, чтобы температура не поднималась выше — 30° (5 мин.). Затем выдерживали смесь еще 5 мин. при этой температуре и выливали при перемешивании в смесь 100 мл эфира и 100 мл ледяной воды. Эфирный слой отделяли, водный раствор экстрагировали эфиром, объединенный экстракт промывали раствором бикарбоната натрия, сущили поташом (экстракт 1). Кислый водный раствор нейтрализовали 40% NaOH и экстра-

гировали эфиром в течение 20 час. в перколяторе (экстракт 2).

Из экстракта 1 после удаления эфира осталось 4,3 г смеси хроменов в виде бесцветной жидкости с $n_{ij}^{20}1,4822$, содержащей по данным оксимирования 90% кетона, дающей с выходом 56% семикарбазон (IIIa), т. пл. 192—193°. Из экстракта 2 после высушивания поташом ***, отгонки эфира

иногда наступала дегидратация (V).

^{*} Сравнительно низкий выход семикарбазона (IIIб) возможно объяснить незна-

чительной примесью труднорастворимого (IIIa).

** Во всех опытах по подбору условий использовалась смесь цис-транс-изомеров геранилацегона. Из получающейся смеси (IIa) и (IIб) выделялся лишь легко отделяемый семикарбазон (IIIa), отвечающий (IIa).

*** Если сущить экстракт 2 кислыми осущителями, то при последующей перегонке

и перегонки в вакууме получено $5,5 \ \epsilon$ диола (V) в виде вязкой жидкости с т. кип. $153-155^\circ$ (1 мм): $n_D^{20}1,4726$. Найдено: С 67,72; 67,90; Н 11,31; 11,48%. С $_{13}$ Н $_{26}$ О $_3$. Вычислено: С 67,72; Н 11,38%.

Доказательство строения диола (V). 13,0 ε (V) нагревали в вакууме в присутствии следов КНSO4. При 190° начинается бурное выделение воды, заканчивающееся в течение 5 мин. Смесь охлаждали, экстрагировали эфиром, сушили и перегоняли. Получено 8,9 ε смеси изомеров геранилацетона с т. кип. 97—105° (2 мм); n_c^{20} 1,4648. Литературные данные для (I) [8]: т. кип. 92—93° (2 мм); n_c^{20} 1,4650. При гидрировании полученного продукта над Pt в этиловом спирте поглощается 1,8 M H $_2$ и образуется тетрагидрогеранилацетон с т. кип. 87—89° (2 мм); n_c^{20} 1,4375, из которого с выходом 85% был получен семикарбазон с т. пл. 93—94° (из водного метанола) (литературные данные [16]: т. пл. 95—96°), не давший депрессии температуры плавления с заведомым образцом.

Циклизация геранилацетона под действием смеси $HClO_4$ и P_2O_5 . К 10 мл хлорной кислоты (73%) постепенно прибавляли при -10° $12.5\ e$ фосфорного ангидрида, повышая к концу прибавления температуру до $30 \div 35^\circ$. Получившийся зеленоватый раствор фильтровали, разбавляли 10 мл абсолютного эфира и охлаждали до -35° . Затем в течение 6 мин. к смеси при перемешивании было прибавлено $10.0\ e$ геранилацетона так, чтобы температура не превышала -25° . Перемешивали еще 10 мин. при -30° и выливали в смеси 150 мл ледяной воды и 150 мл эфира. Дальнейшая обработка проводилась, как описано в предыдущем опыте. Выделено $6.6\ e$ смеси хроменов (IIa) и (IIб) с $n_D^{21}1,4855$, содержавшей 90% кетогруппы (по оксимированию) и давшей с выходом 52% семикарбазон (IIIa), который после перекристаллизации имел т. пл. $192-193^\circ$. Из кислого водного раствора выделено $2,6\ e$ диола (V) с т. кип. $160-161^\circ$ (2 мм); $n_D^{21}1,4722$.

Циклизация геранилацетона под действием комплекса $BF_3 \cdot H_3PO_4$. а) К охлажденному до — 60° комплексу $BF_3 \cdot H_3PO_4$ ($20.0\ \varepsilon$) прибавляли при перемешивании геранилацетон ($10.0\ \varepsilon$) так, чтобы температура не повышалась выше — $35 \div 30^\circ$ ($15\$ мин). Полученную вязкую массу оранжевого цвета разлагали добавлением $50\$ мл ледяной воды. После обычной обработки выделено $5.3\ \varepsilon$ смеси хроменов (IIa) и (IIб); $n_{10}^{16}1.4825$, которая содержит 92% кетогруппы (оксимированием) и дает с выходом 40% семикарбазон (IIIa), с т. пл. $192-193^\circ$ (из метанола). Из кислого водного раствора выделено $4.7\ \varepsilon$ диола (V) с $n_D^{20}1.4710$.

6) В тех же условиях циклизации, но с предварительной обработкой пиридином до разложения водой, получено 9,3 ε продукта реакции, из которого путем перегонки выделено 3,9 ε вещества, отвечающего по константам хромену ($n_z^{21}1,4805,91\%$ кетогруппы) и давшему с выходом 45% семикарбазон с т. пл. 192—193° и 3,3 ε геранилацетона с т. кип. 90—92° (2 мм); $n_z^{21}1,4685$. Из кислого водного раствора диол (V) выделить не удалось.

Циклизация геранилацетона под действием катионита КУ-2. 20,0 геранил ацетона и 15 г катионита КУ-2, содержавшего 1,5 г воды, встряживали в утке при 90°. Ход реакции контролировался по изменению пока зателя преломления и содержания кетогруппы в продукте. Через 3 часа $(n_D^{20}1,5070,\ 12\%$ кетона) продукт реакции отфильтровывали от смолы и перегоняли при 1 мм. Получено: фракция I, 2,4 г, т. кип. 60—71°; $n_D^{17}1,4958;\ 5,8\%$ кетона, фракция II, 9,0 г, т. кип. 71—85°; $n_D^{12}1,5058;\ 14,5\%$ кетона. Фракцию II хроматографировали на Al_2O_3 и при вымывании петролейным эфиром получено 7,2 г углеводорода (кетона не содержит) с т. кип. 65—70°; $n_D^{21}1,5090$ —1,5150; λ_{max} 240 m_P (\$ 6440). Найдено: С 88,48; 88,69; Н 11,50; 11,55%. $C_{x3}H_{20}$. Вычислено: С 88,56; Н 11,44%.

Полученный углеводород при гидрировании над платиной в растворе уксусной кислоты поглощает два моля водорода и является бициклическим углеводородом. Для доказательства наличия в смеси (VI) 20,0 г углеводорода дегидрировали пропусканием над палладированным углем при 380°. Через несколько циклов показатель преломления перестал изменяться. Получено 0.4ε 1,6-диметилнафталина с n_D^{20} 1,5785 1,5805, давшего 0.35ε пикрата с т. пл. 111—112° (из этанола). По литературным данным [17] пикрат 1.6-диметилнафталина имеет т. пл. 110—111°.

выводы

1. Изучена циклизация геранилацетона под действием различных кислых агентов; найдены оптимальные условия проведения этой реакции, позволяющие получить хромен с выходом 70-75%.

2. Предложенный метод является стереоспецифическим методом циклизации геранилацетона, позволяющим из транс- $\Delta(6,7)$ -геранилацетона получать хромен с транс-сочленением циклов, а из цис-∆(6,7)-геранилацетона ै

преимущественно хромен с цис-сочленением циклов.

3. Реакция циклизации геранилацетона протекает как одновременное и антипараллельное присоединение по центральной С=С связи; рассмотрен. возможный механизм этого превращения.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 9.VII.1959

I. В. А. Смит, А. В. Семеновский и В. Ф. Кучеров, Докл. АН СССР **124**, **108**0

2. L. R u žicka, Experientia 9, 357 (1953).
3. В. А. Смит и В. Ф. Кучеров, Успехи химии 28, 272 (1959).
4. G. Gamboni, H. Schinz, A. Eschenmoser, Helv. chim. acta 37, 964, (1954).
5. H. Helg, H. Schimz, Helv. chim. acta 35, 2406 (1952).
6. P. Stadler, A. Nechvatal, A. Frey, A. Eschenmoser, Helv. chim. acta 40, 1007. 1373 (1957).

7. V.Burnop, R.Linstead, J. Chem. Soc. 1940, 720. 8. Y.R.Naves, P.Ardizio, Bull. Soc. chim. France 1950, 1193. 9. G.Büchi, K.Biemann, B.Vittimberg, M.Stoll, J. Amer. Chem. Soc. 78. 2622 (1956)

2622 (1950).
10. M. F. Caroll, J. Chem. Soc. 1940, 704.
11. O. Isler, R. Rëegg, L. H. Chopard-dit-Jean, A. Winterstein, O. Wiss, Helv. chim. acta 41, 786 (1958).
12. P. de Tribolet, H. Schinz, Helv. chim. acta 37, 2184 (1954).
13. M. Stoll, B. Willhalm, G. Büchi, Helv. chim. acta 38, 1573 (1955).
14. G. Ohloff, G. Schade, Ber. 91, 2017 (1958).
15. P. Stadler, A. Eschenmoser, H. Schinz, G. Stork, Helv. chim. acta 40, 2191 (1957).

(1957). 16. И.Н.Назаров, Б.П.Гусев и В.И.Гунар, Ж. общ. химии **28**, 1456 (1957).

М. И. БАТУЕВ, А. A. AXPEM и А. Д. МАТВЕЕВА

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И ИХ АЦЕТАТОВ

Тройные связи ацетиленовых спиртов, с одной стороны, и их ацетатов — с другой, различны по своей реакционной способности. Так, при взаимодействии первичных, вторичных и третичных ацетиленовых спиртов с бромноватистей кислотой опи все одинаково образуют непредельные дибромиды; ацетаты же вторичных и третичных ацетиленовых спиртов реагируют по тройной связи с образованием соответствующих насыщенных соединений — ацетатов дибромкетонов; лишь ацетаты первичных ацетиленовых спиртов образуют, как и спирты, непредельные транс-дибромиды [1]:

$$\begin{array}{c} \text{Br } H \\ \downarrow & \downarrow \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_-\text{C} \\ \downarrow & \downarrow \\ \text{OH} \end{array}$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH-C \equiv CH \xrightarrow{3HOBr} CH_3-CH_2-CH_2-CBr-C-C (H) Br_2$$

$$O-CO-CH_3 O-CO-CH_3$$

$$\begin{array}{c|cccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 & O \\ & & & \\ H_3C-C-C \equiv CH & \xrightarrow{2HOBr} & H_3C-C-C-C & (H) & Br_2 \\ & & & \\ & & & \\ O-CO-CH_3 & O-CO-CH_3 & \end{array}$$

Представляет интерес выяснить физические основы отмеченного различия в реакционной способности тройных связей ацетиленовых спиртов и их ацетатов, что мы и полытаемся сделать при посредстве исследования спектров комбинационного рассеяния света следующих первичных,

вторичных, третичных спиртов и их ацетатов

Спектры гидроксильной группы и метинной при ацетиленовой связи (\equiv C—H) указывают на включение их в водородную связь. Действительно, частоты колебаний гидроксильных групп исследованных спиртов размыты в широкую полосу, охватывающую спектральный интервал \sim 3200—3600 см⁻¹ и весьма характерную для гидроксилов, включенных в водородную связь (табл. 1). Полосы имеют структуру: состоят как бы из двух перекрывающихся полосок с довольно далеко отстоящими друг от друга максимумами их интенсивности (интервал между макси-

Caranara	Полоса О—Н	Максимумы	Частота свободного ОН		c=c	= C − H		
Спирты		на полосе ј О—Н	жид- кость	раствор в ССІ ₄	<u> </u>	ждикость	раствор в ССІ ₄	
(I) (III) (V) (VII) (IX)	3200—3600 3200—3600 3200—3600 3200—3600 3200—3600	3410,3570 3402,3562 3394,3563 3380,3549 3378,3548	3639 3619 3620 3614 3613	3620 3621 3614 3612	2112,2123 2093,2116	3278,3294,3309 3285,3301,3315 3291,3309 3286,3298,3312 3289,3305,3320	3312 3311 3311 3309 3306	

			= C − H	
А́цетаты	c <u>≕</u> c	, · C=O	жидкость	раствор СС1 ₄
(II) (IV) (VI) (VIII) (X)	2119,2130 2118,2128 2115,2124 2111,2121 2152,2165 2109,2122	1731,1742,1754 1736,1750,1763 1733,1744,1755 1737,1746,1757 1738,1747,1757	3279,3294,3310 3236,3256,3271,3287,3305,3319 3237,3251,3266,3281,3294,3309,3328 3236,3261,3271,3285,3295,3311, 3238,3254,3270,3286,3302,3316,3327	3311 3310 3309 3308

мумами составляет примерно ~160 см-1). С высокочастотной стороны полосы наблюдается отдельная линия, весьма слабая по интенсивности, теряющаяся в фоне; она характеризует гидроксил, не включенный в водородную связь, например находящийся на конце ассоциированной цепи молекул и т. п., что подтверждается наличием этой линии в спектрах растворов (~10 об.%) спиртов в четыреххлористом углероде: межмолекулярные водородные связи в этих растворах разрываются, гидроксил высвобождается из водородной связи, его частота колебаний в виделинии фиксируется в спектре; широкая же полоса гидроксильной группы, обусловленная включением ее в водородную связь, естественно в спектре раствора не наблюдается. С переходом от первичных ко вторичным и далее - к третичным спиртам частота колебаний гидроксильной группы, не включенной в водородную связь, несколько понижается, отражая, по-видимому, повышающуюся в этом ряду спиртов их кислотность [2]. Пропаргиловый спирт в четыреххлористом углероде не растворяется, смесь расслаивается: комплексы молекул этого спирта, образованные при посредстве межмолекулярных водородных связей, весьма прочны и при смешении пропаргилового спирта с четыреххлористым углеродом не разрушаются.

Водородный атом метинной группы \equiv С—Н в ацетиленовых соединениях сильно протонизирован [3], химически это сказывается в его большой подвижности, в способности замещаться на металл, вступать в водородную связь (4). Частота = С—Н представлена в спектре не одной линией, как следовало бы ожидать у изолированных молекул исследуемых спиртов, а узкой полоской, образованной, как правило, тремя частотами, расположенными на общем фоне. В спектрах растворов спиртов в четыреххлористом углероде (~ 10 об.%), в котором ассоциированные комплексы молекул спиртов распадаются на отдельные молекулы, сохраняется и делается интенсивной высокочастотная линия указанной полосы С-Н, характеризующая частоту колебаний этой группы у отдельных молекул. Наличие в спектрах жидких спиртов не отдельных характерных для связей О—Н и 🚞 С—Н частот, а структурных полосок является следствием частотной модуляции колебаний этих групп межмолекулярными колебаниями по водородным связям [5, 6]. Ниже приведены для пропаргилового спирта примерные схемы ассоциированных при посредстве водородных связей комплексов молекул: комплексы, образованные только при посредстве связей О-Н, при посредстве связей О-Н и ЕС-Н, как цепочные, так возможно и кольцевые. Очевидно, аналогичного вида комплексы образуются и у других исследованных спиртов

В спектрах жидких спиртов в области частот связей С С наблюдаются 2—3 частоты; в спектрах растворов спиртов в четыреххлористом углероде остается высокочастотная линия или же она усиливается по интепсивности. В спектре жидкого пропаргилового спирта, казалось бы, должны наблюдаться две частоты С—Н метиленовой группы, однако

в действительности их наблюдается семь, причем весьма интенсивных, в области 2870—2977 см⁻¹; из них пять частот в области 2907—2977 см⁻¹ образуют интенсивную полосу (см. спектры). По-видимому, такое большое количество линий частично связано с участием молекул пропаргилового спирта в различного вида комплексах, в которых группа СН₂ занимает различное положение, но в основном это явление обусловлено, очевидно, отмеченной выше межмолекулярной частотной модуляцией по водородным связям, которая сказывается и на колебаниях связей СН₂, а возможно и С≡С. Увеличение числа линий в области частот колебаний метиленовых и метинных групп наблюдается и в спектрах других спиртов.

В ацетатах исследованных спиртов водородные связи устанавливаются при посредстве метинной и карбонильной групп, при этом возможно образование цепочных и кольцевых комплексов, а также внутримолекулярной водородной связи по следующим примерным схемам для

ацетата пропаргилового спирта:

$$\begin{array}{c} O = C \\ O = C \\ O = C \\ C = C \\$$

Ацетаты других спиртов, очевидно образуют апалогичные комплексы. Самым ярким проявлением водородной связи в спектрах ацетатов являются структурные полоски С-Н (см. табл. 1); если у ацетата пропаргилового спирта она не отличается существенно от полоски С-Н исследованных спиртов (по ширине также равна, примерно, 30 см-1 с просчитываемыми на ней тремя частотами), то у ацетатов вторичных и третичных спиртов опа существенно отличается по ширине (доститает $\sim 100~cm^{-1}$) и по значительно большему числу просчитываемых на ней частот (6--8), в чем проявляется, очевидно, влияние ацетильной группы. Связи С =С, С=О в спектрах ацетатов характеризуется 2—3 частотами. По-видимому, наличие многих частот в спектрах указанных связей частично связано с участием их в различного вида ассоциированных комплексах, но в основном оно является следствием отмечавшейся выше частотной модуляции (особенно связей \equiv С—Н) межмолекулярными колебаниями по водородным связям. В спектрах растворов ацетатов в четыреххлористем углероде сохраняется высокочастотияя линия указанных групп, что связано с разрывом комплексов и наличием в растворах, главным образом меномерных молекул.

Главное и существенное оптическое отличие ацетатов вторичных и третичных спиртов от ацетата первичного спирта и от спиртов заключается в отмеченной более широкой у них структурной полоске ≡ С—Н за счет главным образом более пизкочастотного ее края, что отражает более кислые свойства этой связи в этих ее колебательных состояниях [3]. Эта физическая особенность связи ≡ С—Н исследованных ацетатов вторичных и третичных спиртов, по-видимому и находится в связи с отмеченным выше особенным их химическим поведением в отношении бромноватистой кислоты. Протонизированный (кислотный) атом водорода связи ≡ С—Н ацетатов вторичных и третичных спиртов легко вступаст в реакцию с весьма слабой бромноватистой кислотой: процеховатистой кислотой кислотом кислот

дит нуклеофильное присоединение гидроксила HOBr к протонизированному водородному атому связи = C---H с последующим электрофильным присоединением Вг к С1-атому. Это присоединение сообщает импульс электронной системе связи $C \equiv C$ в сторону атома C_1 , что усиливает разэкранирование положительного ядра атома С2 и способствует нуклеофильному присоединению кислородного атома другой молскулы HOBr к атому С₂ с дополнительным импульсом электронной системы C≡C в сторону атома C₁, стимулирующим последующее электрофильное присоединение, по-видимому положительных ионов Вг и Н к С1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физические свойства исследованных соединений праведены в табл. 2. Спектры комбинационного рассеяния света снимались на отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой и на счектрографе Хильгера E 612 от возбуждающей синей линии 4358 Å ртутной лампы *.

Пропаргиловый спирт (I), Δv c m-1: 212(3*) —219(5*) —231(4*) полоса, 315(8m), 557(4), 621—710 (3, полоса; на ней частоты: 632—647*—663*—679*—691*), 919(6), 1023(3*)—1034(6*)—1047(4*) полоса, 1227(3**), 1240(3**), 1349(4*), 1363(4*), 1371(1*), 1417(1), 1447(2*), 1454(5*), 1465(4*), 2117(10**), 2127(10**), 2870(4*), 2881(8*), 2907(3**)—2924(10**)—2941(10**)—2959(10**)—2977(3**) полоса, 3278(3*), 3294(5*), 3309(3*), 3200—3600 (3 полоса; на ней максимумы \sim 3410, 3570), 3639(0). Auetat προπαρτилового спирта (II), $v\Delta$ c m-1: 236(5 m, m), 273(3*), 285(4*), 293(3*), 315(6**), 325(6**), 362(0), 390° (2*), 403(3*), 508(0), 519(2*), 533(3*), 57(0), 635(5), 646(0*), 658(1*), 673(2* m), 706(0), 742(0), 832(7), 894(3*), 907(3*), 939(4**), 949(4**), 973(0), 988(0), 1002(0), 1019(0*), 1035(7* m, m), 1048(0*), 1086(0), 1103(0), 1221(3*), 1233(3*), 1249(0), 1273(2), 1360(5* m), 1381(3* m), 1409(0), 1433(6*), 1445(3* m), 1456(3*), 1731(5**), 1742(5**), 1754(1**), 2119(10*), 2130(10*), 2875(3**), 2888(3**), 2930(10*), 2940(10*), 2952(2*), 2990(3*), 3017(0), 3039(1), 3279(3*), 3294(3*), 3310(3*). F

2888(3**), 2930(10*), 2940(10*), 2952(2*), 2990(3*), 3017(0), 3039(1), 32/9(3*), 3294(3*), 3310(3*).

Гексин-1-ол-3 (III), ΔV см-1; 202(1*), 215((3*), 226(3*), 241(6*), 252(4*), 265(1**), 278(3**), 291(1**), 345(1), 366(4 p), 408(2*), 421(2*), 433(2*), 565(2**), 575(3**), 582(2**), 625(3*), 645(3*), 665(3*), 743(2), 803(3 дв), 825(0), 846(2), 873(4), 889(0), 900(5*), 910(2*), 925(2*), 985(1**), 1003(3**), 1023(1**), 1040(3**), 1066(6), 1090(0), 1105(5*), 1117(3*), 1216(1), 1252(1), 1297(5*), 1312(1*), 1329(3*), 1435(3**), 1446(5**), 1455(3**), 1464(1**), 2102(8*), 2111(10* p), 2120(5*), 2712(0), 2736(1), 2859(2*), 2868 (7* p), 2881(3*), 2892(1*), 2906(10*), 2918(10*), 2932(9*), 2944(9*), 2955(3*), 2964(3*), 3285(3**), 3301(3**), 3315(3**), ~3200—3600(2, полоса; на ней максимумы: ~3402, 3562), 3619(1*).

Ацетаттексин-1-ола-3 (IV), ΔV см-1: 171(1*), 180(2*), 190(3*), 204(2*), 240(2**), 254(**), 286(5), 312(2*), 327(2*), 394(2**), 412(1**), 433(2**), 443(1**), 506(0), 527(2*), 541(4*), 554(5*), 625(3**)—635(4**)—652(5**)—666(3**)—678(1**) полоса, 825(5 дв), 848(0), 918(7*), 931(6*), 941(1*), 959(0**), 973(2**), 988(1**), 1012(2*), 1025(3*), 1034(2*), 1062(4**), 1062(4**), 1149(8**), 1462(3**), 1736(4*), 1750(4*), 1763(2*), 2118(10**), 2128(10**), 2743(1), 2867(2*), 2878(7*), 2910(1*), 2920(5*), 2934(10*), 2948(5*), 2976(3*), 3236(1**), 3256(1**), 327((3**), 3287(3**), 3305(3**), 3319(1**), 2948(5*), 2976(3*), 3236(1**), 3256(1**), 327(3**), 382(2*), 403(1), 436(1), 449(1*), 469(1*), 492(1), 515(3p), 556(1), 576(2*), 589(3*), 616(3**)—628(2**)—643(1**)—656(2**) полоса, 708(1), 767(0), 801(7), 826(5), 876(0), 895(4 дв), 961(5*), 972(1*), 1874(2 дв, ш), 1390(1), 1451(7*), 1464(6*), 2112(10**), 2123(10**), 2720(1), 2761(1), 1122(5*), 1137(5*), 1165(1**), 1182(3**), 1264(1*), 1280(3*), 1296(2*), 1318(1*), 1374(2 дв, ш), 1390(1), 1451(7*), 1464(6*), 2112(10**), 2123(10**), 2720(1), 2761(1), 1122(5*), 1137(5*), 1166(1**), 1182(3**), 1264(1*), 1280(3*), 1296(2*), 1318(1*), 1374(2 дв, ш), 1390(1), 1451(7*), 1464(6*)

^{*} Обозначения при интенсивностях: ш— широкая линия, р— резкая линия, дв— «-двойная линия; звездочками обозначены линии, расположенные на фоне, общем с соседними линиями, обозначенными тем же числом звездочек.

Таблица 2 Физические свойства некоторых ацетиленовых спиртов и их ацетатов, ацетиленового гликоля и его диацетата и дихлорида

Номер	Соединение	Т. кип. °С (р мм рт. ст.)	n_D^{20}
I	CH ₂ —C==CH OH	112—114 (760)	1,4320
II	CH₂—C≡=CH OCO—CH₃	122—124 (760)	1,4180
III	H₃C—CH₂—CH2—CH—C≔CH OH	143—144 (760)	1,4358
ΙV	H ₃ C—CH ₂ —CH ₂ —CH—C==CH O—CO—CH ₂	162 (760)	1,4250
V	H ₃ C—CH—CH—C==CH CH ₃ OH	132—133 (760)	1,4352
VI	H_3C — CH — CH — C = CH CH_3 O — CO — CH_3 CH_3	155—156 (760)	1,4242
VII	H₃C—C—C≡CH OH CH₃	103 (760)	1,4213
VIII	H ₈ C—C—C≡CH O —CO—CH ₃ CH ₃	131—132 (760)	1,4200
IX	H ₃ C—CH ₂ —C—C==CH OH CH ₃	121 (760)	1,4320
X	H ₃ C—CH ₂ —C—C=CH O—CO—CH ₃	48—50 (13)	1,4270

2873 (10*), 2890 (1*), 2909 (9*), 2927 (1*), 2942 (3*), 2966 (7*), 2982 (5*), 3291 (3**), 3309 (4**), \sim 3200—3600 (2, полоса, на ней максимумы \sim 3394, 3563), 3620 (1). Ацетат 2-метиллентин-4-ола-3 (VI), Δv сл. 1: 142—167 (8 ш), 248 (4*), 259 (4*), 272 (4*), 289 (2*), 321 (3**), 335 (3**), 363 (3), 388 (3*), 402 (3*), 428 (0), 452 (2*), 460 (2*), 513 (3**), 528 (1**), 558 (5), 597 (3*), 608 (3*), 619 (3*), 636 (3**), 649 (3**) 665 (3**), 705 (1), 813 (3*), 825 (3*), 896 (7p**), 906 (5p**), 916 (7p**), 937 (0), 961 (3), 982 (3), 998 (1), 1026 (4), 1056 (0), 1082 (0), 1104 (3), 1125 (3), 1150 (3 дв), 1185 (3 ш), 1217 (0), 1230 (1), 1243 (3), 1280 (4*), 1330 (4*), 1336 (4**), 1351 (4**), 1450 (7*), 1466 (7*), 1733 (2**), 1744 (4**), 1755 (2**), 2115 (10*), 2124 (10*), 2702 (0), 2726 (1), 2744 (0), 2875 (6*), 2909 (6*), 2941 (10*), 2964 (6*), 2980 (6*), 2992 (1*), 3236 (1**), 3251 (1**), 3266 (1p**), 3281 (1p**), 3294 (3p**), 3309 (3p**), 3328 (2p**), 1474 (10*), 197 (5*), 210 (3*), 363 (4), 378 (0), 392 (0*), 406 (4*), 416 (5**), 427 (5**), 560 (6), 628 (1*), 646 (3*), 659 (3*), 677 (1), 709 (10), 895 (6), 932 (5), 964 (7), 1134 (3*), 1153 (2*), 1168 (5*), 1179 (5*), 1214 (2), 1445 (8*), 1460 (8*), 2093 (5**), 2116 (10**m), 2716 (3), 2868 (4*), 2880 (4*), 2902 (2*), 2902 (7*), 2942 (10**), 2980 (10**), 3286 (3*), 3298 (4*), 3312 (4*), \sim 3200—3600 (3, полоса, на ней максимумы \sim 3380, 3549), 3614 (0).

Ацетат диметилэтинилкарбинола (VIII), Δv $c_{\mathcal{M}^{-1}}$: $166(2^*)$. $188(8^*$ іц, дв), $215(6^*$ іц), 336(5), 368(4), 392(4), 423(4), $536(4^*)$, $550(4^*)$, 572(0), 618(3), 648(10), $729(3^*)$, $740(4^*)$, $750(3^*)$, $833(1^**)$, $846(6p^{**})$, $929(3^*)$, $940(4^*)$, 968(6), 1016(4іц), 1139(5), 1198(4), $1231(1^{**})$ — $1246(2^*)$ — $1262(2^{**})$ — 1000, 1198(1) — 1347(0) — 1369(1) — 1389(1) — 1409(1) — 1431(1) — 1000, 1190

Ацетат метилэтинилкарбинола (X), Δv cm^{-1} : $171(2^*)$, $179(2^*)$, $191(1^{**})$, $200(3^{**})$, $212(1^{**})$, $274(2^*)$, $296(1^*)$, 338(5), 366(4), 395(2), $419(3^*)$, $428(3^*)$, $463(2\pi B)$, 516(2), $531(3^*)$, $545(2^*)$, $560(3^*)$, $612(3^{**})$, $623(1^{**})$, $638(8^{**})$, $658(4^{**}\pi B)$, $733(4\pi)$, 783(2), $846(1^*)$, $857(7^*)$, $912(3\pi B)$, $945(4\pi)$, $999(6^*)$, $1013(4^*)$, 1038(0), 1058(4), $1109(3^{**})$, $1129(5^*$ $\pi B)$, $1161(2^{**})$, $1176(1^{**})$, $1191(3^{**})$, $1210(2^*)$, $1230(2^*)$, $1230(2^*)$, $1252(2^{**})$, $1288(2^*)$, $1300(3^*)$, $1440(9^{**})$, $1454(4^{**})$, $146(2^{**})$, $1738(2^*)$, $1747(4^*)$, $1757(2^*)$, $2109(10^{**})$, $2122(10^{**})$, 2718(1), 2739(2), $2870(1^*)$, $2883(5^*)$, $2913(2^*)$, $2932(10^*)$, $2944(10^*)$, $2979(6^*)$, $2991(6^*)$, $3022(4^*)$, $3238(1^{**})$, $3254(2^{**})$, $3270(3^{**})$, $3286(3^{**})$, $3302(3^{**})$, $3315(1^{**})$, $3327(1^{**})$.

выводы

Образование ацетатов три- и дибромкетолов при взаимодействии с НОВг ацетатов вторичных и третичных ацетиленовых спиртов обусловлено особенно протонизированным (кислотным) атомом водорода метинной группы = С-Н в результате глубокой частотной модуляции колебаний последней низкочастотными межмолекулярными колебаниями по водородным связям.

Институт горючих ископаемых Академии наук СССР и Институт органической химии им. Н. З. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 17.VII.1959

1. А. А. Ахрем, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 693.
2. М. И. Батуев и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1951, 448.
3. М. И. Батуев, Ж. общ. химии 26, 1888 (1956); Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1329; Ж. общ. химии 28, 2903 (1958); М. И. Батуев и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1393; М. И. Батуев, А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и А. Д. Матвеева, там же 1956, 1070, 1243.
4. М. J. Сор Геу, С. Е. Но I Геу, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1599 (1939); Ю. Ньюлэнди Р. Фогт, Химия ацетилена, ИЛ, М., 1947.
5. М. И. Батуев, Ж. физ. химии 23, 1399 (1949); 24, 381 (1950); 21, 137 (1947); 25, 884 (1951); Изв. АН СССР, серия физ. 11, 336 (1947); 14, 429 (1950).
6. С. Н. Андреев и Т. Г. Баличева, Докл. АН СССР 90, 149 (1953).

1960, № 12

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и В. В. КИСЕЛЕВА

О ПРОДУКТАХ ГИДРИРОВАНИЯ 1-МЕТИЛ-5-[4'-МЕТИЛАМИНОБУТЕНИЛ-(1')]ПИРИДОНА-2

В кратком сообщении [1] нами был описан Ру-N-метилметаникотон и некоторые его производные, полученные из Ру-N-метилникотона, описанного Каррером, как 1-метил-3-[1'-метилпирролидил-(2')]пиридон-2 (I) [2]. Поэтому и соответствующему Ру-N-метилметаникотону нами было приписано строение замещенного пиридона-2 (II). Однако работы японских авторов [3] и наши новые данные [4] убедили нас в том, что Каррер имел в руках Ру-N-метил-α'-никотон (III), т. е. 1-метил-5-[1'-метилпирролидил-(2')]пиридон-2, а следовательно и нашим продуктам следует приписать строение пиридонов (IV)

CH=CHCH₂CH₂NHCH₃

CH₃

CH₃

CH₃

CH=CHCH₂CH₂NHCH₃

(II)

$$CH=CHCH_2CH_2NHCH_3$$
 $CH=CHCH_2CH_2NHCH_3$
 $CH=CHCH_3CH_2NHCH_3$
 $CH=CHCH_3CH_3NHCH_3$
 $CH=CHCH_3NHCH_3$
 $CH=CHCHCH_3NHCH_3$
 $CH=CHCH_3NH$

Исследование .1-метил-5-[4'-аминобутенил-(1')]пиридона-2 (IV, R=H) и его производных было нами предпринято с целью изыскания физиологически активных веществ, менее токсичных, чем никотин и метаникотин. В настоящей работе сообщается о некоторых продуктах гидрирования 1-метил-5-[4'-аминобутенил-(1')]пиридона-2 и их производных. Изучение веществ подобного рода представляется тем более интересным, что среди гидрированных метаникотинов были найдены вещества с высокой физиологической активностью. Так, Филлипсом [5, 6] при восстановительном расщеплении йодалкилатов никотина (или самото никотина с последующим алкилированием) был получен ряд ималкильных производных 3-(4'-метиламинобутил) пиперидина (V) и их дичетвертичных аммониевых солей, обладающих сильным ганглиоблокирующим действием и вызывающих сильное и продолжительное понижение кровяного давления. При этом было установлено, что среди

указанных алкильных производных наибольшей активностью при наименьшей токсичности обладают метильные производные, особенно 1-метил-3-(4'-диметиламинобутил) пиперидин. Соответствующие дивторичные амины также обладают гипотенсивным действием. Об активности дийодметилатов соединения (V; R=CH₃) позднее сообщалось и другими авторами [7].

Гидрированием 1-метил-5-[4'-бензоилметиламинобутенил-(1')]пиридона-2 (IV, $R = COC_6H_5$) в спиртовом растворе водородом в присутствии окиси платины, приготовленной по Адамсу, нами был получен с хорошим выходом 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) пиридон-2 (VI) и небольшое количество 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) пипе-

ридона-2 (VII).

При действии избытка никеля Ренея в спирте на 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) пиридон-2 (VI), а также на 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутенил-(1')]пиридон-2 или его полухлоргидрат [1] гидрирование распространяется и на пиридиновое кольцо, и с хорошими
выходами образуется 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) пиперидон-2 (VII). Следует отметить, что в данных условиях не происходит
восстановления СО группы кольца, что характерно для N-метил-α-пиридонов [8], но не для N-метил-γ-пиридонов, которые при действии никеля
Ренея под давлением дают соответствующие γ-оксипипередины [9].
N-метил-α-пиридоны восстанавливаются до N-метил-α-оксипиперицинов
в иных условиях [10].

Путем омыления соляной кислотой бензоильного производного (VI) нами был получен дихлоргидрат 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил)-пиридона-2, из которого при обработке щелочью было выделено свободное основание (VIII), представляющее собой бесцветную довольно подвижную жидкость с ясно выраженными основными свойствами, образующее монопикрат. Метилированием основания (VIII) формальдегидом в муравьиной кислоте получен 1-метил-5-(4'-диметиламинобутил) пиридон-2 (IX). При обработке основания (VIII) избытком

йодистого метила выделена четвертичная соль, по анализу отвечающая подгидрату йодметилата 1-метил-5-(4'-диметиламинобутил) пири-

дона-2 (Х).

При омылении соляной жислотой бензоильной группы в 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) пиперидоне-2 (VII), как и следовало ожидать, судя по его лактамной природе, пиперидоновое кольцо раскрылось [11], и при последующей обработке спиртом был выделен дихлоргидрат этилового эфира диаминокислоты (XI), с т. пл. 152°. Основание, полученное обычным путем из этой соли, оказалось 1-метил-5-(4'-метиламинобутил) пиперидоном-2 (XII), дихлоргидрат которого плавился при 166—168°. Подобная способность к легкому замыканию пиридонового кольца диаминокислоты согласуется с литературными данными для 8-аминокислот [12].

При обработке основания (XII) бензойным ангидридом был получен вышеоппсанный 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) пиперидон-2 (VII), а при действии избытка йодистого метила — соответствующая четвертичная соль (XIV). 1-Метил-5-(4'-метиламинобутил) пиперидон-2 (XII) получен нами также гидрированием никелем Ренея 1-метил-5-[4'метиламинобутенил-(1')] пиридона-2 (IV, R=H), описанного в сообщении [1]; в отличие от (VIII) (XII) в сравнимых условиях дает не моно-, а дипикрат. При метилировании основания (XII) формальдегидом в муравьиной кислоте образуется 1-метил-5-(4'-диметиламинобутил) пиперидон-2 (XIII), дающий при действии избытка йодистого метила четвертичную соль (XIV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрирование 1 -метил-5-[4'-бензоилметиламинобутенил-(1')] пиридона-2 (IV). Раствор 7,5 г 1-метил-5-[4'-бензоилметиламинобутенил-(I')] пиридона-2 (т. пл. 98°) в 40 мл спирта гидрировался при 18° и атмосферном давлении водородом при взбалтывании в утке в присутствии окиси платины, приготовленной по Адамсу. Был дан избыток \sim 13% водорода. Раствор слит декантацией, и осадок промыт несколько раз спиртом; соединенные растворы упарены в вакууме. Оставшееся светло-желтое масло несколько раз промыто сухим эфиром, после чего оно закристаллизовалось. Получено 7,0 г (92,5%) вещества с т. пл. 109—111°. После перекристаллизации из эфира, содержащего несколько капель спирта, т. пл. 112—113° (шестигранные вытянутые пластинки). Вещество легко растворимо в воде, спирте, хлороформе, бензоле, трудно— в горячем эфире, гептане, петролейном эфире. рН водного раствора по универсальному индикатору \sim 6. Найдено: С 71,88; 72,11; Н 7,48; 7,29%. С18Н22О2N2. Вычислено: С 72,48; Н 7,38%. Анализ отвечает 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) пиридону-2 (VI).

Из эфирного раствора после отгонки растворителя было выделено 0,45 г светло-желтого масла, которое впоследствии закристаллизовалось. После промывки петролейным эфиром получено 0,4 г вещества с т. пл. 50—52°, которое оказалось идентичным с 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) тетрагидропиридоном-2 (VII), полученным при восстановлении 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) пиридона-2 нике-

лем Ренея; выход 5%.

Омыление 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) пиридона-2 (VI). Раствор 4,8 г (VI) в 38,5 мл соляной кислоты (1:1) кипятился на сетке 10 час. Охлажденный раствор был проэкстрагирован эфиром. Из эфира выделено 1,8 г (92%) бензойной кислоты. Солянокислый раствор упарен досуха в вакууме; оставшееся вязкое масло вскоре закристаллизовалось в виде игл; выход 4,0 г (93%) неочищенного хлоргидрата. После перекристаллизации из абсолютного спирта (с углем) получено 1,35 г кристаллического вещества с т. пл. 471—172° (с разложением);

1,3 e — с т. пл. 169— 171° и 1 e более грязного продукта. Выход перекристаллизованного вещества 2,65 e (62%). После повторной перекристаллизации т. пл. 171° (с разложением). Найдено: С 49,27; 49,55; Н 7,37; 7,25; С1 26,25; 26,95%. С $_{11}H_{20}ON_2Cl_2$. Вычислено: С 49,44; Н 7,49; С1 26,59%. Анализ отвечает дихлоргидрату 1-метил-5-(4'-метил-

аминобутил) пиридона-2.

2,5 г полученного дихлоргидрата были обработаны насыщенным раствором поташа, всплывшее масло проэкстрагировано изобутиловым спиртом. Оставшееся после отгочки растворителя мутное масло было сбработано горячим эфиром. После отделения примесей и отгонки эфира осталось 1,55 г (86%) светло-желтого масла, которое было перегнано в вакууме. Получено 1,35 г бесцветного довольно подвижного масла с т. кип. 173° (2 мм); выход чистого продукта 75%. Найдено: С 68,00; 67,92; Н 9,40; 9,27 N 14,73; 14,87%. С₁₁Н₁₈ON₂. Вычислено: С 68,04; Н 9,28; N 14,43%. Определение эквивалента титрованием навески основания 0,1 N H₂SO₄ по бромтимолсинему дало 199 и 207; вычислен мол. в. 194.

Из 0,3 г основания в спиртовом растворе HCl получено 0,35 г вещества с т. пл. 171—172°, идентичного с исходным дихлоргидратом 1-метил-5-(4'-метиламинобутил) пиридона-2. Пикрат из спиртового раствора основания: т. пл. 164—165° (иглы из спирта). Найдено: N 16,49;

16,58%. С₁₇Н₂₁О₈N₅. Вычислено для монопикрата: N 16,55%.

После нагревания основания (VIII) с избытком подистого метила соответствующая четвертичная соль была выделена в виде дипикрата состава $C_{25}H_{28}N_8O_{15}$; т. пл. 130—131°. Найдено: N 16,47; 16,43%. $C_{25}H_{28}N_8O_{15}$. Вычислено: N 16,47%. Мол. вес, найденный спектрофотометрически 676; мол. вес, вычисленный для дипикрата 680.

При действии на дипикрат йодистоводородной кислоты была выделена четвертичная соль (X) с т. пл. 200—202°, по анализу отвечающая йодгидрату йодметилата 1-метил-5-(4'-диметиламинобутил) пиридона 2. Найдено: Ј 52,90; 52,56%. С $_{13}$ Н $_{23}$ N $_{2}$ ОЈ · НЈ. Вычислено: Ј 53,20%.

1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) пиридона-2 Восстановление (VI) никелем Ренея. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой внесено под спиртом ~25 г никеля Ренея в виде пасты, и при размешивании в спирте и нагревании на водяной бане постепенно в течение 1 часа прилит раствор 5 г 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) пиридона-2 (VI) в спирте. Смесь нагревалась на водяной бане еще 4 часа. После охлаждения катализатор быстро отфильтрован и промыт спиртом. Спиртовые растворы упарены в вакууме, оставшееся мутное масло несколько раз обработано горячим абсолютным эфиром, неорганические соли отделены и полученное после отгонки растворителя светло-желтое прозрачное масло (4,3 г) при длительном стоянии закристаллизовалось; т. пл. 53—56°, а после очистки раствореннем в эфире и осаждением петролейным эфиром при сильном охлаждении 64-65°. Вещество хорошо растворимо в воде, спирте, хлороформе, пиридине, труднее — в бензоле и эфире, не растворимо в петролейном эфире и гептане. Водный раствор имеет почти нейтральную реакцию на лакмус, рН с универсальным индикатором 6—6,5. Найдено: С 71,43; 71,38; Н 8,81; 8,69; N 9,27; 9,02%. С $_{18}$ Н $_{26}$ N $_{2}$ О $_{2}$. Вычислено: С 71,52; Н 8,61; N 9,27%. Анализ отвечает 1-метил-5-(4′бензоилметиламинобутил) пиперидону-2 (VII). Вещество не содержит активного водорода.

То же вещество с выходами 94-96% было получено при восстановлении никелем Ренея в спирте 1-метил-5-[4'-бензонлметиламинобутенил-(1')] пиридона-2 (IV, $R=COC_6H_5$), а также его полухлоргидрата

[1] в метаноле.

Омыление 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) пиперидона-2 (VII). Раствор 10 ε 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) пиперидо-

на-2 (VII) в 85 мл соляной кислоты (1:1) кипятился с обратным холодильником 5 час. После охлаждения из раствора было извлеченс эфиром 3,75 г (94%) бензойной кислоты. Солянокислый раствор упарен в вакуумс, из оставшегося масла удалена влага, масло растворено в абсолютном спирте, и к раствору при охлаждении добавлен абсолютный эфир. Получено 3,85 г кристаллического вещества с т. пл. 151—153°, 3,75 г вещества с более низкой т. пл. 136—140° и 0,5 г с т. пл. 126—133°. Выход неочищенного продукта 8,1 г (90%). После очистки перекристаллизацией из смеси спирта с эфиром было выделено вещество с постоянной т. пл. 152,5—154,5°, оказавшееся по анализу дихлоргидратом этилового эфира γ-(метиламинометил), η-метиламинокапроновой кислоты. Выход чистого продукта 5,6 г (62%). Найдено: С 48,81; 48,87; Н 9,29; 9,57; N 8,85; 8,98; С1 22,31; 22,67%. С₁₃Н₃₀N₂O₂Cl₂.

Вычислено: С 49,21; Н 9,46; N 8,86; СІ 22,40%. Водный раствор 3 г дихлоргидрата с т. пл. 151—153° при охлаждении подщелочен 40% КОН и высушен поташом. Всплывшее светлое масло извлечено изобутиловым спиртом, высушенный раствор упарен в вакууме, оставшееся мутное масло извлечено горячим абсолютным эфиром. Очищенное таким путем светлое масло (1,75 г) после сушки до постоянного веса отвечает по анализу 1-метил-5-(4'-метиламинобутил) пиперидону-2 (XII). Найдено: С 66,37; 66,11; Н 11,11; 11,12; N 14,17; 14,25%. С₁₁Н₂₂ON₂. Вычислено: С 66,67; Н 11,11; N 14,14%. Вещество не содержит активного водорода. Из спиртового раствора основания при добавлении спиртового раствора НСІ и осаждении эфиром получен хлоргидрат, который после очистки плавился при 166—168° и по анализу отвечал дихлоргидрату 1-метил-5-(4'-метиламинобутил) пиперидона-2. Найдено: С 48,62; 48,84; Н 8,89; 9,06; N 10,14; 10,03; титрованием СІ 26,31; 26,66%. С₁₁Н₂₂ON₂·2HCl. Вычислено: С 48,71; Н 8,86; N 10,33; СІ 26,20.

Из 2 a основания (XII) действием йодистого метила в метаноле получен йодметилат, после перекристаллизации из спирта плавящийся при 192—193°, по анализу отвечающей формуле $C_{12}H_{24}ON_2 \cdot 1^{1}/_2$ CH_3J . Найдено: С 37,81; 37,87; Н 6,89; 6,78; Ј 43,23; 43,98%; определение Ј микронитрованием: 44,28; 43,92%. $C_{13,5}H_{28,5}N_2J_{1,5}O$. Вычислено: С 38,12; Н 6,71; Ј 44,82%.

При бензоилировании 0,9 г основания (XII) бензойным ангидридом в бензольном растворе удалось выделить 1-метил-5-(4'-N-бензоилметил-аминобутил) пиперидон-2 (VII) с т. пл. 52—53° не дающий понижения температуры плавления в смеси с образцом, полученным ранее

(стр. 2211).

Восстановление 1-метил-5/4'-метиламинобутенил (1')]пиридона-2 (IV, R=H) избытком никеля Ренея в метаноле. Опыт проводился так же, как описано при восстановлении вещества (VI) (стр. 2211). Из 11,8 г основания (IV, R=H) с т. кип. 179—182° (2 мм) получено 11,15 г (90%) светло-желтого прозрачного масла, из 10 г которого после двухкратной перегопки в вакууме при 3 мм получено бесцветное масло: фр. I, 1,85 г, т. кип. 160—162°; фр. II, 5,35 г, т. кип. 162—164°, фр. III, 1,05 г, т. кип. 167—175°.

Анализ фракции II: найдено: С 66,78; 67,04; Н 10,86; 11,08; N 14,34; 14,30%. $C_{11}H_{22}ON_2$. Вычислено: С 66,67; Н 11,11; N 14,14%. Анализ отвечает основанию (XII). В другом опыте т. кип. 145—147° (1,5 мм).

Пикрат, полученный в спиртовом растворе, плавится при $162-164^\circ$, после перекристаллизации из спирта т. пл. $166-167^\circ$, по анализу соответствует дипикрату 1-метил-5-(4'-метиламинобутил) пиперидона-2. Найдено: N 17,05; 17,05%. $C_{23}H_{28}O_{15}N_8$. Вычислено: N 17,07%.

Метилирование 1-метил-5-(4'-метиламинобутил) пиперидона-2 (XII) формальдегидом в муравьиной кислоте. 4 г (0,02 M) основания (XII) смешаны при охлаждении с 8,2 мл 85%-ной муравьиной кислоты. Пос-

ле прибавления 6 мл 35%-ного формалина смесь натревалась 4 часа на кипящей водяной бане, затем было добавлено еще 8,2 мл 85%-ной муравьиной кислоты и 5,0 мл 35%-ного формалина, и нагревание продолжалось еще 6 час. После охлаждения смесь была подкислена 6 мл жонцентрированной соляной кислоты, раствор упарен досуха в вакууме и влага удалена отгонкой с бензолом. Оставшееся бесцветное масло (5,6 г) при стоянии в вакуум-эксикаторе частично закристаллизовалось. 0,5 г вещества, плавящегося в интервале 112—116° (плав становится прозрачным только ~130°), очищались высаживанием эфиром из охлажденного спиртового раствора. Температура плавления полученных кристаллов 125—127°. Найдено: С 50,91; 50,99; Н 9,25; 9,10; С1 23,77; 23,03%. С $_{12}$ Н $_{26}$ ОN $_{2}$ Сl $_{2}$. Вычислено: С 50,53; Н 9,12; С1 24,91%. Из 0,5 г неочищенного хлоргидрата получен пикрат (в спирте) с т. пл. 107—109°, по анализу отвечающий диликрату 1-метил-5-(4'-диметиламинобутил) пиперидона-2. Найдено 16,86; 16,50%. С₂₄Н₃₀О₁₅N₈. Вычислено: N 16,75%. Для монопикрата N 15,65%.

4,5 г неочищенного хлоргидрата растворены в воде, при охлаждении добавлена щелочь до ясно-щелочной реакции на фенолфталеин; раствор насыщен поташом и извлечен эфиром. Эфирный раствор высушен, и эфир отогнан в вакууме. Получено 2,95 г светло-желтого прозрачного масла. 0,6 г масла перегнаны в вакууме при 2 мм: фр. I, Брачного масла. 6,6 г масла перегнаны в вакууме при 2 мм. фр. 1, 0,1 г, т. кип. 134°; фр. II, 0,1 г, т. кип. 134,5—135°; фр. III, 0,3 г, т. кип. 135,5—138°. Сделан анализ фракции II (бесцветное масло). Найдено: С 67,87; 67,77; Н 11,51; 11,26; N 13,46; 13,08%. $C_{12}H_{24}ON_2$. Вычислено: С 67,79; Н 11,32; N 13,21%. Анализ отвечает 1-метил-5-(4'-диметиламинобутил) пиперидону-2 (XIII).

Пикрат, полученный из фракции III (т. пл. 107—109°), не дал понижения температуры плавления смешанной пробы с пикратом, получен-

ным ранее из неочищенного хлоргидрата (т. пл. 107—109°).

1-метил-5-(4'-диметиламинобутил) пиперидсна-2 Метилирование (XIII) йодистым метилом. 1,5 г неперегнанного основания, получе и ого в предыдущем опыте, растворены в абсолютном метаноле, к раствору добавлено 1,5 мл йодистого метила и смесь кипятилась 2 часа с обратным холодильником на водяной бане, после чего было добавлено е.че 1,3 мл йодистого метила, и нагревание продолжалось еще 2 часа. Затем снова добавлено 2,2 мл йодистого метила и кипячение продолжалось еще 16 час. Всего введено 5 мл йодистого метила нагревание продолжалось 20 час. Метиловый спирт и избыток йодистого метила отогнаны в вакууме; оставшееся масло при стоянии затвердело. После перекристаллизации из спирта получено 1,2 г кристаллов с т. пл. 187—190° и 0,15 г с т. пл. 180—184°. После повторной перекристаллизации т. пл. $191-193^{\circ}$. Найдено: Ј микротитрованием 44,07, 44,26 %. С₁₃Н₂₄ON₂Ј • • 1/2СН3Ј. Вычислено: Ј 44,82%. Вещество не дает понижения температуры плавления смешанной пробы с йодметилатом (XIV) (т. пл. 192—193°), полученным ранее действием йодистого метила на 1-метил-5-(4'-метиламинобутил) пиперидон-2.

Метилирование 1-метил-5-(4'-метиламинобутил)пиридона-2 (VIII) формальдегидом в муравьиной кислоте. Опыт проводился, как описано выше для основания (XII). Из 1,8 г основания (VIII) получено 2,5 г (95%) бесцветного вещества, из которого после перекристаллизации из абсолютного спирта получено 1,6 г кристаллов с т. пл. 185—187° (в запаянном капилляре); 0,35 гст. пл. 182—184° и 0,25 г— ст. пл. 178—180°. После вторичной перекристаллизации вещества с т. пл. 185—187° получены иглы, плавящиеся при 186—188° (в запаянном канилляре), анализ соответствует дихлоргидрату 1-метил-5-(4'-диметиламинобутил) пиридона-2. Найдено: С 51,24; 51,13; Н 7,95; 7,92; С1 24,72; 25,38%. С₁₂H₂₀ON₂ · 2HCl. Вычислено: С 51,24; Н 7,79; Сl 25,27%.

Из 2 г хлоргидрата обычным путем было выделено основание в виде бесцветного масла (1,0 г), которое было перегнано в вакууме при 2 мм: фр. I, 0.25 г, т. кип. $167-169^{\circ}$; фр. II, 0.35 г, т. кип. $170-170.5^{\circ}$; фр. III, 0,25 г, т. кип. 171°. Анализ фракции II (бесцветная жидкость, на другой день темнеет). Найдено: С 69,31; 69,17; Н 9,55; 9,60; N 13,43; 13,73%. С₁₂H₂₀ON₂. Вычислено: С 68,23; Н 9,62; N 13,46%. Анализ соответствует основанию (IX).

Из водного раствора вещества выделен пикрат, плавящийся при 123—124°; после перекристаллизации из воды т. пл. 124,5—125,5°. Найдено: С 43,26; 43,31; Н 3,89; 3,89; N 16,36; 16,56%. С₂₄Н₂₆О₁₅N₈. Вычислено: С 43,24; Н 3,90; N 16,82%. Анализ отвечает дипикрату 1-метил-5-

(4'-диметиламинобутил) пиридона-2.

выводы

1-метил-5-[4-бензоилметиламинобутенил-(1')]пи-1. Гидрированием ридона-2 (IV, $R = COC_6H_5$) получены 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) пиридон-2 (VI) и 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) пипери-

дон-2 (VI).

 При кипячении с соляной кислотой 1-метил-5-(4'-бензоилметиламинобутил) пиперидона-2 (VII) наряду с отщеплением бензоильной • группы происходит размыкание пиперидонового кольца с образованием γ-(метиламинометил), η-метиламинокапроновой кислоты, которая при действии щелочи снова замыкается, давая 1-метил-5-(4'-метиламинобутил) пиперидон-2 (XII).

Метилированием 1-метил-5-(4'-метиламинобутил) пиридона-2 (VIII) и 1-метил-5-(4'-метиламинобутил) пиперидона-2 (XII) получены соответственно 1-метил-5-(4'-диметиламинобутил) пиридон-2 (IX) 1-метил-5-(4'-диметиламинобутил) пиперидон-2 (XIII), а также их чет-

вертичные соли.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 21.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1 Я. Л. Гольдфарб и В. В. Киселева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 903. 2. Р. Каггег, Т. Таканаshi, Helv. chim. acta 9, 458 (1926); Р. Каггег, R. Widmer, Helv. chim. acta 8, 364 (1925). 3. Sh: Sugasawa, T. Таtsuno, J. Pharm. Soc. Japan 72, 248 (1952); Sh. Sugasawa, M. Kirisawa, Pharm. Bull. Japan 3, 187 (1955); Т. Таtsuno, Nippon Daigaku Yakugaku Kenkyu Hôkoku 1, 70 (1957); Chem. Abstr. 52, 9111e (1958); В. S. Тhyagarajan, Chem. Revs. 58, 439, (1958). 4. Я. Л. Гольдфарб и В. В. Киселева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 565. 5. S. Norton, А. Р. Phillips, Nature 172, 867 (1953). 6. А. Р. Phillips, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2211 (1954); J. Organ. Chem. 21, 1031 (1956)

(1956).
7. Д. А. Харкевич, Фармакол. и токсикология 21, 28 (1958).
8. J. А. Gautier, Compt. rend. 205, 614 (1937); J. A. Gautier, J. Renault, там же 225, 880 (1947); Recueil trav. chim. 69, 421 (1959); Bull. Soc. chim. France

там же 225, 880 (1947); Recueil trav. chim. 69, 421 (1950); Bull. Soc. chim. France 21, 1463 (1954); 22, 2 (1955).

9. Тегијі Ізһіі, J. Pharm. Soc. Japan 71, 1097 (1951); Chem. Abstrs. 46, 5042h (1952); J. Levy, G. A. Bernotsky, пат. США 2685583, 1954; РЖХим. 23539 (1956); пат. США 2797190, 1956; Chem. Abstrs. 51, 9710h (1957); пат. США 2776293, 1957; Chem. Abstrs. 51, 9711b (1957).

10. F. Galinovsky, A. Wagner, R. Weiser, Monatsh., 82, 551, (1951).

11. C. Rath. Liebigs. Ann. Chem. 489, 108 (1931); L. Ruzicka, Helv. chim. acta 4, 474 (1921); Ö. Kovács, I. Vincze, Acta phys. et chem. Szeged 3, 122 (1957); РЖХим. 70974 (1958).

12. В. С. Ваггаss, D. Т. Еlmore, J. Chem. Soc. 1957, 4830; А. Н. Каст, Т. А. Щеголева и Л. Г. Юдин, Ж. общ. химии 25, 2464 (1955).

И З В Е С Т И Я А К А Д Е М ИИ Н А У К С С С Р О Т Д Е Л Е Н И Е Х И М И Ч Е С К И Х Н А У К

1960, № 12

К. Т. ПОРОШИН, Ю. И. ХУРГИН, М. Г. ДМИТРИЕВА и Т. Д. КОЗАРЕНКО

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ α-АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ

СООБЩЕНИЕ 12. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИЛГЛИЦИНА

При поликонденсации эфиров дипептидов наряду с линейными пептидами образуется значительное количество дикетопиперазина [1-3]. Легкость превращения в дикетопиперазин связана со сравнительно большой свободой врашения вокруг α -углеродных атомов в дипептидах и их производных. Промежуточной стадией конденсации с образованием дикетопиперазина является, вероятно, изомерное превращение вытянутой, зигзагообразной формы дипептида в свернутую, которая стабилизуется внутримолекулярной водородной связью -NH...O=C<. Выход тетрапептида и дикетопиперазина при поликонденсации эфиров дипептидов может служить мерой относительных концентраций его вытянутой и свернутой форм. Возможность равновесного превращения стереоизомерных форм дипептида была доказана Мидзусимой и сотрудниками [4] спектроскопически на родственных эфирам дипептидов (I) соединениях — амидах N-ацетиламинокислот (II)

$$NH_2$$
— CH_2 — CO — NH — CH_2 — $COOR$ (1)

В последнее время значительное количество работ было посвящено поликонденсации эфиров три- и более длинных пептидов с целью
получения высокомолекулярных пептидов с правильным чередованием
аминокислот [2, 5—7]. Для получения высокомолекулярных пептидов
оказалось необходимым применять столь жесткие условия, что наряду
с поликонденсацией идут некоторые побочные, главным образом деструктивные процессы [8, 9]. Деструкция эфиров длинных пептидов до
дипептидов приводит к образованию в продуктах поликонденсации значительного количества дикетопиперазина [6, 9]. Однако изучению непосредственного превращения эфиров дипептидов в дикетопиперазин
до сих пор не уделялось должного внимания, хотя это представляет
значительный интерес при исследовании систем, содержащих эфиры
дипептидов: поликонденсация эфиров с-аминокислот [10]; полимеризация антидридов N-карбокси-с-аминокислот в присутствии спиртов,
алкоголятов, эфиров с-аминокислот [11, 12]; синтез пептидов и т. д.

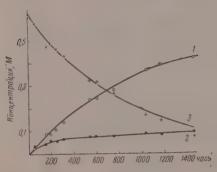
В пастоящей работе была изучена кинетика изменения состава продуктов поликонденсации этилового эфира глицилглицина в диоксане при температурах 30, 40, 60 и 80°. Начальная концентрация продуктов во всех опытах составляла 0,625 М. Как показало хроматографическое исследование во время поликонденсации, превращение эфира дипептида идет по двум направлениям: в результате конденсации двух молекул дипептида образуется эфир тетрапептида и благодаря внутримолекулярной конденсации — дикетопиперазин; одновременно в обоих случаях выделяется этиловый спирт. Образование более высокомоле-

кулярных продуктов (гекса- и более длинных пептидов) требует срав-

$$\begin{array}{c} \text{H (NH-CH_2-CO)_2 OR} \xrightarrow{\text{H(NH-CH_2-CO)_2OR}} & \text{H (NH-CH_2-CO)_4 OR} + \text{ROH} \\ \\ \text{OC} & \text{CH}_2 + \text{ROH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} & \text{CO} \\ \\ \text{NH} \end{array}$$

нительно жестких условий реакции. При температуре 80° эфир гексапептида появляется через 150 час. после начала реакции, а при 60° появляются только следы эфира гексапептида через 400 час.

Методом бумажной хроматографии не удалось обнаружить в продуктах поликонденсации свободных пептидов и их N-этильных произ-



Фиг. 1. Расход этилового эфира глицилглицина на образование дикетопиперачина I и эфира тетрапентида 2. Содержание свободного эфира дипентида при поликонденсации этилового эфира глицилглицина (P_{20} -0,625; t=40) 3

водных. Следовательно, в условиях, принятых в настоящей работе для проведения реакции, не происходит миграции алкильной группы, которая была обнаружена Слюйтерманом [8] при поликонденсации эфиров пептидов в более жестких условиях. Количественный состав продуктов реакции устанавливался, исходя из данных по определению этоксильных групп и эфира тетрапептида по методу дифференцированного титрования [13]. Данные по изменению состава продуктов поликонденсации этилового эфира глицилглицина в растворе при 40° приведены на фиг. 1. Ранее нами было показано [3]. что при поликонденсации этилового эфира глицилглицина в твердом состоянии имеется индукционный пе-

риод, причем добавки двуокиси углерода и других кислых инициаторов полижонденсации эфиров α-аминокислот не оказывают влияния на длительность индукционного периода и на скорость поликонденсации в более поздний период реакции. Как видно из данных, приведенных на фиг. 1, поликонденсация этилового эфира глишилглицина в растворе индукционного периода не имеет, вследствие чего удалось сравнительно просто измерить константы скорости реакций превращения этилового эфира глицилглицина.

Ёсли обозначить молярные концентрации дикетопиперазина и эфиров дипентида и тетрапентида через \mathcal{A} , P_2 и P_4 , то, исходя из схемы реакции (III), дифференциальные уравнения изменения содержания этих веществ в продукте поликонденсации могут быть записаны в сле-

дующей форме:

$$\frac{dP_4}{dt} = k_4 P_2^2 \tag{1}$$

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = k_{\mathcal{H}} P_2 \tag{2}$$

$$\frac{dP_2}{dt} = k_H P_2 + k_4 P_2^2,\tag{3}$$

где $k_{\mathcal{A}}$ и k^4 — константы скорости превращения этилового эфира глицилглицина в дикетопиперазин и в тетрапептид. При помощи уравнений (1) и (2) эти величины были рассчитаны графически и для опытов при 40° (фиг. 1) оказались равными: $k_4 = 1,29 \cdot 10^{-7}$ сек $^{-1}$. M^{-1} д и $^{\prime}$ $_{\mathcal{A}} = 3,08 \cdot 10^{-7}$ сек $^{-1}$. На фиг. 1 кривая

 $^{\prime}_{\mathcal{A}} = 3,08 \cdot 10^{-7}$ сек $^{-1}$. На фиг. 1 кривая расхода эфира дипептида рассчитана путем подстановки полученных выше констант скорости в решение уравнения (3)

$$P_2 = \frac{P_{20}}{(\varkappa - 1) e^{k_{\overline{A}}} - \varkappa}$$

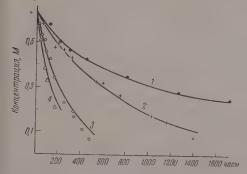
где безразмерная величина $\kappa = \frac{k_4 P_{20}}{k_{\mathcal{J}}} = 0.263$, а $P_{20} = 0.625$ — начальная

концентрация эфира дипептида.

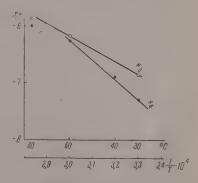
Константы скорости превращения этилового эфира глицилглицина в этиловый эфир триглицилглицина (κ_4) и дикетопиперазин (κ_Π)

		· A'
Темпера- тура °С	к ₄ ·10 ⁷ сек ⁻¹ М ⁻¹ л	^к Д·10 ⁷ сек−1
30 40 60 80	0,530 1,29 5,55 16,2	1,40 3,08 6,70 14,0

Аналогичным образом были рассчитаны константы скорости и кривые расхода эфира дипентида для серий опытов, проведенных при 30, 60 и 80° (таблица и фиг. 2).



Фиг. 2. Изменение содержания этилового эфира глицилглицина при его поликонденсации; $1-30^\circ;\ 2-40^\circ;\ 3-60^\circ;\ 4-80^\circ$



Фиг. 3. Зависимость констант скорости образования дикетопиперазина $(\kappa_{\mathcal{A}})$ и эфира тетрапептида (κ_4) от температуры

Из данных таблицы, по уравнению Аррениуса были рассчитаны энергии активации превращения этилового эфира глицилглицина в дикетопиперазин и в эфир тетрапептида (фиг. 3), которые оказались соответственно равными:

$$\Delta E_{\mathcal{A}}^* = 9,8$$
 κκαλ· M^{-1}
 $\Delta E_{\mathcal{A}}^* = 14,0$ κκαλ· M^{-1}

Эти величины энергий активации являются правильными только в интервале температур $30-60^\circ$, так как уже при 80° имеют место некоторые побочные процессы, не описываемые системой уравнений (1)-(3).

Поликонденсация эфиров пептидов по существу является реакцией аминолиза эфиров. Действительно, как по величинам констант скорости, так и по значениям энергий активации, полученных нами, поликонденсация этилового эфира глицилглицина близка к реакции аминолиза сложных эфиров в сравнимых условиях [14]. Аминолиз сложных эфиров заметно ускоряется под действием добавки

гидроксилсодержащих соединений [15]. Однако это каталитическое ускорение не так велико, чтобы выделение спирта при поликонденсации этилового эфира глицилглицина в растворе могло оказать заметное влияние на ход реакции. Тем не менее можно было ожидать, что образование спирта приводит к некоторому ускорению реакции на более поздних ее этапах. Действительно, как видно из фит. 2, хорошее совпадение экспериментальных данных и рассчитанных кривых расхода эфира дипептида наблюдается в начале реакции. После того, как ожоло половины взятого в опыт дипептида испытает превращение, он начинает расходоваться несколько быстрес, чем это должно быть по теоретической кривой. При поликонденсации эфира дипептида в твердом состоянин выделение спирта может оказывать более заметное ускоряющее действие, так как наряду с гомогенизацией реакционной массы [3] образуется насыщенный раствор эфира дипептида в спирте. Следует ожидать, что в спиртовых растворах поликонденсация эфира дипептида должна протекать с большей скоростью, чем в таком ней. тральном растворителе, как диоксан, и это будет исследовано нами в дальнейшем.

Рис, Тонг, Янг [7], изучавшие поликонденсацию эфира трипептида (метилового эфира диглицилглицина) в метаноле, получили отличные от наших данные. Поликонденсация эфира трипептида протекает примерно в 20 раз быстрее, чем поликонденсация эфира дипептида в диоксане. Энергия активации поликонденсации метилового эфира диглицилглицина равна $5.5~\kappa\kappa\alpha\Lambda~M^{-1}$. Такое низкое значение энергии активации авторы объясняют тем, что конденсация проходит через стадию промежуточного комплекса, состоящего из двух молекул эфира трипептида, связанных двумя водородными связями. В этом случае следовало ожидать, что экспериментально измеряемая константа скорости поликонденсации должна падать при разбавлении, чего на самом деле авторами не наблюдалось. Такое резкое снижение энергии активации связано, вероятно, с особенностями аминолиза сложных эфиров в спиртовых растворах, так как по данным Дейя, Гордона и других [14, 16] энергия активации аминолиза метилацетата в диоксане снижается с $12.7~\kappa\kappa a n \cdot M^{-1}$ до $7.1~\kappa\kappa a n \cdot M^{-1}$ при добавлении значительных количеств (10 М) спирта. Образование внутримолекулярной водородной связи в свернутой конфигурации эфира дипептида может привести к снижению энергии активации образования пептидной связи. На самом деле, как показано в настоящей работе, энергия активации образования дикетопиперазина, примерно на 4 ккал · М-1 меньше энергии активации образования тетрапептида. Эта разность в величинах энергии активации примерно равна теплоте образования водородной связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый эфир глицилглицина был получен из его хлоргидрата по методу Фишера и дважды перекристаллизован из смеси хлороформ — петролейный эфир; т. пл. 86°. Найдено: С 44,88; Н 7,2; N 17,69%. С $_6$ Н $_{12}$ О $_3$ N $_2$. Вычислено: С 45,00; Н 7,5; N 17,50%. По литературным данным [2]: т. пл. 86°. Диоксан был очищен и высушен по методу Физера.

Реажция конденсации проводилась в ампулах, в которых помещались определенные навески этилового эфира глицилглицина и отмеренное количество диоксана. Ампулы охлаждались, запаивались и помещались в термостат, температура в котором поддерживалась с точностью до $\pm 0,05-0,1^{\circ}$. Были проведены четыре серии опытов при температурах 30, 40, 60 и 80°. Начальная молярная концентрация этилового эфира глицилглицина 0,625. При такой концентрации исходное вещество полностью растворялось в диоксане во всех опытах. Во время

реакции из раствора выпадал осадок. Через определенные промежутки времени ампулы вскрывались и из реакционной массы отгонкой в вакууме при комнатной температуре удалялись диоксан и спирт. Для окончательного удаления диоксана * к смеси прибавлялось несколько миллилитров циклогексана, дающего с диоксаном азеотропную смесь, и снова производилась отгонка в вакууме. Эта операция повторялась несколько раз. Остаток тщательно растирался и высушивался в вакууме при остаточном давлении 1—2 мм. Контрольные опыты, проведенные с растворами искусственных смесей эфиров пептидов и дикетопиперазина в диоксане и этаноле, показали, что такой метод обработки реакционной смеси обеспечивает полное удаление диоксана и спирта.

Анализу подвергался продукт реакции, полученный после удаления растворителя («сухой остаток»). Качественный состав изучался методом бумажной хроматографии. Хроматограммы ставились на хроматографической бумаге «М» Ленинградской фабрики № 2 в системе бутанол — уксусная кислота — вода (4:1:5). Хроматограммы обрабатывались по методу Рейнделя и Хоппе [17]. В продуктах реакции были обнаружены этиловый эфир диглицина, дикетопиперазин, этиловый эфир тетраглицина, этиловый эфир гексаглицина ($R_F=0.41;\ 0.30;\ 0.26;$ 0.19), соответственно идентифицированные по величинам R_F [18]. Содержание этилового эфира тетраглицина определялось по методу дифференцированного титрования [13]. Этот метод позволяет определять тетрапентиды только в отсутствие более высокомолекулярных пентидов. Так как поликонденсация при 80° сопровождается образованием эфира гексапептида, то тетраглицин определялся только в начальный период этой реакции, где хроматографически было показано полное отсутствие эфира гексапептида. Содержание этоксильных групп в сухом остатке определялось по методу Фибека и Брехера. Количество $a + 0.117c_4$ дикетопиперазина вычислялось по формуле $c_{II} = 100 | 1$

где a — содержание этоксильных групп в процентах; c_4 — содержание этилового эфира тетраглицина в процентах; c_{π} — содержание дикетоглицина вычислялось по разности. Учитывая выделившийся при реакпиперазина в процентах. Содержание непрореагировавшего эфира диции этиловый спирт, найдены зависимости молярных концентраций всех компонентов реакционной смеси от времени при 30, 40, 60 и 80° (фиг. 1 и 2), которые и были использованы для расчета констант скорости.

выводы

1. Изучена кинетика изменения состава продуктов поликойденсации этилового эфира тлицилглицина в диоксане.

2. Измерены константы скорости и рассчитаны энергии активации превращения этилового эфира глицилглицина в этиловый эфир тетраглицина и в дикетопиперазин.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 16.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Fischer, E. Fourneau, Ber. 34, 2870 (1901). 2. H. N. Rydon, P. W. G. Smith, J. Chem. Soc. 1955, 2542; 1956, 3642. 3. Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин и М. Г. Кузьмина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1663. 4. S. Mizushima, J. Schmanochi, M. Tsuboi, T. Arakawa, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5357 (1957).

^{🤲 *} Диоксан и спирт мешают определению этоксильных групп.

5. E. Pacsu, E. J. Wilson, J. Organ. Chem. 7, 417 (1942); H. Brockmann, H. Musso, Ber. 87, 581 (1954).
6. G. Schramm, H. Restle, Makromol. Chem. 13, 103 (1954); J. von Brunn-

Leube, G. Schramm, Chem. Ber. 89, 2045, (1956). P. S. Rees, D. P. Jong, G. T. Joung, J. Chem. Soc. 1954, 662.

8. L. A. Slytermann, H. I. Wenendaal, Recueil trav. Chim. 71, 137 (1952).
9. G. Schramm, J. Leube, Makromol. Chem. 13, 117 (1954).
10. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 663; 1955, 1112.

- 12. К.Т. Порошин, Ю.И. Хургин, и Н.И. Прохорова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1428. 13. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР. Отд.
- н. 1956, 626. 14. M. Gordon, J. G. Miller, A. R. Day, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1946, (1948).

15. M. Gordon, J. G. Miller, A. R. Day, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1245 (1949).
16. F. H. Wetzel, J. G. Miller, A. R. Day, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1150 (1953).
17. F. Reindell, S. Hoppe, Ber. 87, 1103 (1954).
18. Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР. Отд. гим. н. 1957, 563.

И З В Е С ТИЯ А К А Д Е М ИИ Н А У К С С С Р ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

Я. Т. ЭЙДУС и Б. К. НЕФЕДОВ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 30. ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ИСХОДНОИ СМЕСИ НА ПРОЦЕСС ГИДРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА ПРИ СОВМЕСТНОМ ДЕЙСТВИИ ВОДОРОДА И ОКИСИ УГЛЕРОДА

Как было показано ранее [1], а-олефины нормального строения легко вступают при температуре 190° и атмосферном давлении в присутствии Со-катализатора [2] в реакции гидроконденсации с окисью углерода и гидрополимеризации в присутствии небольших количеств последней. Оба процесса протекают при участии поверхностных радикалов, образующихся восстановлением окиси углерода водородом. Разветвленные олефины триметилэтилен и тетраметилэтилен в эти реакции практически не вступают. В отсутствие СО гидрополимеризация олефинов либо вовсе не происходит, как, например, в случае этилена, либо протекает в весьма малой степени и тем меньше, чем ниже молекулярный вес олефина.

Изобутилен, однако, выделяется из простейших олефинов тем, что он претерпевает в тех же условиях гидрополимеризацию под действием водорода и в отсутствие СО [3]. Изобутилен в отсутствие СО и H_2 , также в отличие от нормальных олефинов C_1 — C_6 , в некоторой степени полимеризуется над катализатором Со-глина, а добавка даже незначительных количеств H_2 (0,2%) уже вызывает повышение выхода жидкого полимеризата вдвое. Максимальный выход продуктов гидрополимеризации (до 18% от пропущенного изобутилена) получается с эквимолекулярной смесью изобутилена и водорода. Было найдено [4], что добавка окиси углерода к изобутилен-водородной смеси в свою очередь способствует резкому повышению выхода жидких углеводородов, который оказался максимальным при содержании в исходной смеси 2-4% СО и

соотношении изобутилена к водороду, равном 2.

При гидрополимеризации изобутилена под действием Н2, но в отсутствие СО, направление реакции зависит от соотношения реагирующих компонентов в исходной смеси; при $i-C_4H_8: H_2=3$ получались главным образом продукты «истинной» полимеризации [5], кратные по числу С-атомов исходному изобутилену, а именно, диизобутилен, триизобутилен и соответствующие им продукты гидрирования. При i-C₄H₈: : Н₂=1 продукты гидрополимеризации после полного их гидрирования не содержали истинных гидрополимеров, т. е. изооктана и разветвленных додеканов, и в них преобладали 2-метилалканы: в основном 2-метилбутан и 2-метилпентан. Такой состав свидетельствует о новом направлении реакции, а именно о протекании реакции деструктивной гидрополимеризации изобутилена. Ранее [6] было показано, что эквимолекулярная смесь изобутилена и водорода, содержащая 5—6% СО, в тех же условиях дает смесь жидких углеводородов, в которой после гидрирования найдены также 2-метилалканы, преобладавшие во фракциях С5—С8.

В настоящей работе ставилось целью исследовать зависимость процесса гидрополимеризации изобутилена в тех же условиях от содержания СО и от соотношения i-C₄H₈ : H₂ в тройной смеси i-C₄H₈ — H₂ — CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и методика получения исходных газов и проведения опытов не отличались от описанных ранее [7]. Применялся осажденный катализатор Со-глина [2], обычно используемый в реакциях гидроконденсации СО с олефинами и гидрополимеризации последних под действием малых количеств СО [1]. Реакционная стеклянная трубка диаметром 10 мм, заполнялась 30 мл катализатора, который регенерировался через каждые 15-20 час. работы. Реакция проводилась при атмосферном давлении, температуре 190° и объемной скорости исходного газа ~ 100 час $^{-1}$. В длительных опытах с газовыми смесями определенного состава получались значительные количества (50—100 мл) жидких гидрополимеризатов, которые после отделения от реакционной воды и сущки освобождались от углеводородов С4Н8 и С4Н10 и затем гидрировались при комнатной температуре водородом над платинированным углем с добавкой H₂PtCl₆ [8]. Полученные жидкие гидрогенизаты, имевличе бромное число, равное нулю, разгонялись на колопке с насадкой из медных треугольных витков эффективностью в 40 теоретических тарелок до температуры 125—130°, а остатки далее перегонялись из колбочки Вюрца.

Таблица 1 Состав исходных смесей и свойства полученных гидрополимеризатов

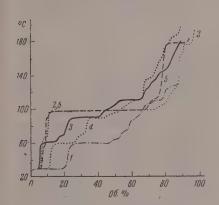
Исходная смесь Гидрополимет			полимеризат	ризат] Гидрополимеризат после гидрирования					
номер	i-C ₄ H ₈ : H ₂	CO %	d_4^{20}	n_D^{20}	бромное число	содержа- ние не- пред. %	d ₄ ²⁰	n_D^{20}	разогнано <i>мл</i>
1 2 3 4 5 6 7 8	1 1 1 1 2 3 3	1 5 7 20	0,6432 0,6735 — 0,6902 — 0,7010		46,4 26,0 56,6 85,2 93,5 73,2 111,3 149,0	29 16 35 53 66 52 78 400	0,6398 0,6683 0,6712 0,6820 0,7083 0,6846 0,6909 0,6972	1,3752 1,3872 1,3890 1,3964 1,4074 1,3960 1,3979 1,4015	28 25 68 32 31 72 400 82

В табл. 1 приведен состав исходных газовых смесей, выраженный объемным отношением $i\text{-}C_4H_8$: H_2 , менявшимся в пределах 1-3, и содержанием CO, которое варьировалось от нуля до 20%. В этой же табл. 1 даны константы полученных жидких гидрополимеризатов (после дебутанизации), а также объемы, взятые в разгонку, и константы гидрополимеризатов после их полного гидрирования. Из данных табл. 1 видно, что с повышением содержания CO в исходной смеси, как правило, возрастает количество непредельных углеводородов в гидрополимеризате, что следует из сравнения результатов, полученных со смесями, 1-5, а также 7-8; одновременно повышаются значения констант d_4^{20} и n_D^{20} гидрированных катализатов, что указывает на возрастание содержания более высокомолскулярных углеводородов, что будет подтверждено далее.

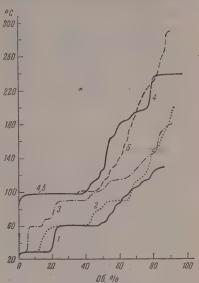
На фиг. 1—2 даны кривые разгонки гидрогенизатов, а в табл. 2—9 приведены основные полученные фракции, которые представляют собой отдельные углеводороды, отвечающие соответствующим площадкам на кривых разгонки и имеющие константы, совпадающие или весьма близ-

кие к литературным данным [9] (табл. 10). В табл. 2—9 также приводятся большие суммированные фракции, представляющие собой неразделенные при разгонке смеси углеводородов. Для краткости в этих таблицах не даны переходные фракции, выделенные с малым выходом и

не имеющие решающего значения для определения состава гидрополимеризатов. В табл. 11 для серии смесей 1—5 приводятся выходы жидких углеводородов,



Фиг. 1. Кривые разгонки гидрированных гидрополимеризатов: $I-\mathsf{cmecb}\ 1;\ 2-\mathsf{cmecb}\ 7;\ 3-\mathsf{cmecb}\ 3;\ 4-\mathsf{cmecb}\ 6;\ 5-\mathsf{cmecb}\ 8$



Фиг. 2. Кривые разгонки гидрированных гидрополимеризатов: I — смесь 1: 2 — смесь 2: 3 — смесь 3: 4 — смесь 4: 5 — смесь 5

степень превращения отдельных компонентов и отношение, в котором они вступили в реакцию образования жидких углеводородов (в течение первых 5 час. и последующих 5 час.).

Таблица 2 i-C₄H₈:H₂=1; 0% СО

Фракции	Пределы кипения °C	Выход об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Углеводороды
I III IV V Остаток	27,5—28 60—61,0 61—99 99—126 >126	20,0 29,8 17,1 18,2 7,2	1,3540 1,3710 1,3819 1,3978 1,4078	0,6202 0,6528 0,6802 0,7062	2-Метилбутан 2-Метилпентан

Таблица 3

i-C₄H₈: H₂=1; 1% CO

Фракции	Пределы кипения °С	Выход об. %	· n ²⁰ _D	d_{4}^{20}	Углеводороды
I III V VI VII	27—28 60—61 90—90,5 90,5—125 125—218	13,2 27,0 12,9 11,3 17,4	1,3540 1,3715 1,3852 1,3939 1,4160	0,6198 0,6531 0,6791 0,6955 0,7409	2-Метилбутан 2-Метилпентан 2-Метилгексан

Таблица 4

 $i-C_4H_8:H_2=1; 5\%$ CO

Фракции	Пределы кипения °C	Выход об. %	n_D^{20}	d_{4}^{20}	Углеводороды
I III IV V VI—VII VIII IX—X Остаток	28-29,5 60,5-61,0 61-90,0 90-91,0 91-116 116-118 118-478 >178	6,2 8,5 11,2 15,0 10,2 10,0 26,1 7,6	1,3536 1,3717 1,3808 1,3852 	0,6530 0,6729 0,6789 0,6981	2-Метилбутан 2-Метилпентан 2-Метилгексан 2-Метилгептан

Таблица 5

 $i-C_4H_8:H_2=1; 7\%$ CO

Фракции	кции Пределы Выход кипения °C об. %		n_D^{20}	d_{4}^{20}	Углеводороды
II IV VI VIII X	49—50 60—60,5 69—70 90—90,5 97—99	6,9 8,7 3,0 10,5 6,3	1,3682 1,3712 1,3771 1,3854 1,3905	0,6488 0,6530 — 0,6788 0,6851	2,2-Диметилбутан 2-Метилпентан н.Гексан 2-Метилгексан н.Гептан и 2,2,4-
XII	101130	13,7	1,3964	0,7031	триметилпентан 2-Метилгептан и
XIIIXV	130—236	45,2	_		н.октан

Таблица 6

 $i-C_4H_8: H_2=1; 20\% CO$

Фракции	Пределы кипения °С	Выход об. %	n_D^{20}	d ₄ ²⁰	Углеводороды
I III V—VI VII—VIII Остаток	85,5—98,0 98,0—98,5 98,5—99,0 107—137 137—290 >290	1,3 33,0 13,8 10,6 27,6 5,9	1,3865 1,3879 1,3900 — — 1,4380	0,6839 0,6873 — —	н.Гептан 2,2,4-Триметил- пентан

Таблица 7

 $i-C_4H_8: H_2=2; 5\%$ CO

Фракции	Пределы кипения °С	Выход об. %	n_D^{20}	d ₄ ²⁰	Углеводороды
I III V VII IX X—XII Остаток	$\begin{array}{c} 27,0-29,0\\60-60,5\\89,5-90,5\\96,0-98,6\\116,5-119,0\\119-189\\>189 \end{array}$	9,6 40,5 7,0 7,8 5,4 24,5 5,6	1,3540 1,3718 1,3854 1,3880 1,3954 1,4305	0,6201 0,6536 0,6789 0,6854 0,6982	2-Метилбутан 2-Метилпентан 2-Метилгексан н.Гептан 2-Метилгептан

i-C₄H₈: H₂=3; 0% CO

Фракции	Пределы кипения °С	Выход об. %	n _D ²⁰	d_{4}^{20}	Углеводороды
II IV VI VII—X XI—XII XIII	27,5—28 63—65 98,5—99,5 99,5—177 177—188 188—195	4,0 2,5 64,2 14,3 4,7 4,4	1,3540 1,3731 1,3315 ———————————————————————————————————	0,6205 0,6546 0,6922	2-Метилбутан 2-Метилпентан 2,2,4-Триметил пентан

Таблица 9'

Таблица 8

 $i-C_4H_8: H_2=3; 4\% CO$

Фракции	Пределы кипения °С	Выход об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Углеводороды
II IV—V VI VII—VIII IX Остаток	27—28 54,5—98,5 98,5—99 99—175 175—180 >180	5,8 11,3 52,5 8,8 11,7 6,4	1,3530 1,3917 — 1,4277 1,4392	0,6186 0,6906 — 0,7537 0,7806	2-Метилбутан 2,2,4-Триметил- пентан С ₁₂ H ₂₈

Таблица 10

Литературные данные для констант углеводородов [9], найденных в продуктах гидрирования гидрополимеризатов

Углеводороды	Т. кип. °С (760 мм)	d_{4}^{20}	. n20
2-Метилбутан	27,85	0,6197	1,3537
2,2-Диметилбутан (неогексан)	49,74	0,6492	1,3688
2-Метилпентан	60,27	0,6532	1,3715
н.Гексан	68,7	0,6594	1,3749
2-Метилгексан	90,05	0,6786	1,3849
н.Гептан	98,43	0,6837	1,3877
2,2,4-Триметилпентан	99,24	0,6919	1,3915
4-Метилгептан	117,65	0,6979	1,3950
н.Октан	125,67	0,7025	1,3974

Влияние отношения $i=C_4H_8$: H_2 в исходной смеси на состав гидрополимеризата. Для выяснения этого вопроса сравним результаты, полученные со смесями, в которых содержание СО было одинаково. Такими являются смеси 1 (табл. 2, фиг. 1, кривая 1) и 7 (табл. 8, фиг. 1, кривая 2), в которых содержание СО равно нулю, а отношение $i\text{-}C_4H_8$: H_2 соответственно равно 1 и 3; а также смеси 3 (табл. 4, фиг. 1, кривая 3), 6— (табл. 7, фиг. 1, кривая 4) и 8 (табл. 9, фиг. 1, кривая 5) с содержанием 4—5% СО и отношением $i\text{-}C_4H_8$: H_2 , соответственно равным 1, 2 и 3. Из сопоставления данных табл. 2 и 8 и кривых 1 и 2 (фиг. 1) видно, что при $i\text{-}C_4H_8$: H_2 , равном 1, и в отсутствие СО в гидрогенизате содержится 20% 2-метилбутана и \sim 30% 2-метилиентана. На кривой разгонки (фиг. 1, кривая 1), кроме того, отчетливо видны задержки при 90—91° и 114—115°, что отвечает, по-видимому, 2-метилгексану и 2-метилгептану. При $i\text{-}C_4H_8$: H_2 , равном 3, гидрогенизат содержит 64% 2,2,4-триметиллентана и \sim 5% изододеканов и лишь 4% 2-метилбутана

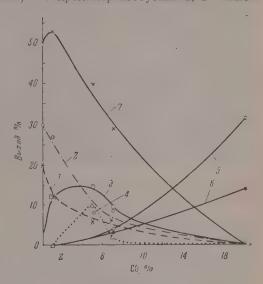
Влияние молярного соотношения компонентов в исходной газовой смеси на выход жидкого полимеризата, долю вступивших в реакцию компонентов и молярное соотношение компонентов, пошедших на образование жидких углеводородов

	Молярное	Выход жидких углеводородов		Прореагировало в % от исходного			Молярное отношение CO: H ₂ : \(\ell_2 - C_4 H_8\)
Номер смеси	отношение СО: H_2 : i -С ₄ H_8 в исходной смеси	отношение CO: H ₂ : i-C ₄ H ₈ в % от		изобу- тилена	со	H ₂	компонентов, пошед- ших на образование жидких углеводо- родов
1 1 2 2 3 4 4 5	0:1:1 0:4:1 1:40:40 1:40:40 1:9,5:9,5 1:9,5:9,5 1:6,6:6,6 1:6,6:6,6	16,0 6,8 50,5 48,8 58,3 47,0 19,7 19,9 10,2	18,4 7,7 60,0 62,5 67,0 65,5 45,3 51,0 34,0	86,8 88,3 84,0 78,1 87,0 71,7 43,5 39,0 29,8		81,0 100,0 94,5 96,0 67,5 84,0 75,0 70,0 47	0:3,3:1 1 19,1:17,7 1:25,0:14,7 1:7,0:8,7 1:8,1:5,2 1:3,9:0,7

и 2,5% 2-метиллентана. Следовательно, в первом случае имеет место только деструктивная гидрополимеризация изобутилена; во втором преимущественно истинная полимеризация его, хотя при этом протекает и деструктивная полимеризация, но в весьма малой степени. При сравнении данных табл. 4, 7 и 9 и кривых 3-5 (фиг. 1) видно, что добавка 4—5% СО в основном не меняет главного направления реакции, наблюдаемого в отсутствие СО при определенном отношении i-C₄H₈: H₂, Действительно, при $i ext{-}\mathrm{C_4H_8}:\mathrm{H_2},$ равном 1 (табл. 4), в гидрогенизате содержатся продукты деструктивной гидрополимеризации изобутилена, но имеется больший набор 2-метилалканов, начиная от 2-метилбутана и кончая 2-метилгептаном. Эти данные подтверждают результаты, полученные ранее [6]. При отношении i-C₄H₈: H₂, равном 2 (табл. 7), гидрогенизат также состоит главным образом из 2-метилалканов, и еще содержит 7,8% н.гептана. Гидродимера изобутилена в этих гидрогенизатах не содержится вовсе. При отношении i-C₄H₈: H₂, равном 3 (табл. 9), гидрогенизат содержит преимущественно гидродимер (52,5%) и гидротример (\sim 12%) и лишь \sim 6% 2-метилбутана.

Влияние содержания окиси углерода в исходной смеси на состав гидрополимеризата. Уже результаты, приведенные в предыдущем разделе, указывают на некоторые изменения, вносимые в состав гидрополимеризатов добавкой СО в исходной смеси. Для уточнения этого вопроса сравним данные, полученные со смесями, характеризуемыми одним и тем же отношением i-C₄H₈: H₂ и различным содержанием СО. Такими являются серия смесей 7 (табл. 8, фиг. 1, кривая 2) 8 (табл. 9, фиг. 1, кривая 5) и другая серия: 1 (табл. 2, фиг. 2, кризая 1), серия 2 (табл. 3, фиг. 2, кривая 2), 3 (табл. 4, фиг. 2, кривая 3), 4 (табл. 5, фиг. 2, кривая 4) и 5 (табл. 6, фиг. 2, кривая 5). Первая серия характеризуется отношением i-C₄H₈: H₂=3, при котором в отсутствие СО наблюдалось протекание истинной полимеризации изобутилена. Направление реакции не изменилось при добавлении 4% СО; однако последнее вызвало сдвиг реакции в сторону образования более высокомолекулярных соединений. Содержание гидродимера уменьшилось с 64 до 52,5%, а гидротримеров увеличилось с 4,7 до 11,7%. Содержание 2-метилалканов осталось попрежнему небольшим (табл. 8 и 9, фиг. 1, кривые 2 и 5). В другой серии смесей содержание СО менялось от нуля до 20%, а отношение $i\text{-}C_4H_8: H_2$ было равно 1. Қак было указано выше, в отсутствие СО при вначении i-C₄H₈: H₂=1 протекает в основном деструктивная гидрополимеризация изобутилена с образованием продукта реакции, содержащего после гидрирования 2-метилалканы. При добавлении к исходной эквимолекулярной изобутилен-водородной смеси до 5% СО идет та же реакция при увеличении относительного выхода более высокомолекулярных 2-метилалканов. С возрастанием концентрации СО до 7% в составе гидрированного продукта реакции появляются и парафины нормального строения (гексан, гептан, октан) и гидродимер изобутилена, а также в

небольших количествах 2,2диметилбутан (неогексан). Когда содержание СО составляет 20%, в гидрогенизате исчезают 2-метилалканы и появляется до 14% 2,2,4-триметилпентан. Ocoбый интерес представляет то обстоятельство, что при 20% СО в исходном газе гидрированный катализат начинает кипеть относительно высоко и углеводороды C_5 — C_6 в нем вовсе отсутствуют, зато в нем содержится 33% н.гептана. Отметим, что в опытах со смесью 6, помимо 2-метилалканов, ло также найдено до н.гептана. На фиг. казана зависимость держания различных углеводородов, а также общего 2-метилалканов количества в гидрированных катализатах от концентрации СО в исходной смеси. С повышением концентрации СО на-



Фиг. 3. Зависимость выхода отдельных индивидуальных углеводородов от содержания окиси углерода в исходиой газовой смеси: 1-2-метилбутан; 2-2-метилбитан; 3-2-метилгексан; 4-2-метилгентан; 5-2-1-гентан; 6-2, 2-триметилпентан; 7-2 суммарные 2-метилаканы

блюдается уменьшение общего содержания 2-метилалканов и, в частности, 2-метилбутана и 2-метиллентана. На кривых 2-метилгексана и 2-метилгептана имеется максимум. С нарастанием содержания СО от 7 до 20% увеличивается количество 2,2,4-триметилпентана и в особенности н. гептана.

Реакция деструктивной гидрополимеризации изобутилена, идущая при отношении i-C₄H₈: H₂=1—2 (35—50 % H₂) и концентрации СО, не превышающей 5%, по-видимому имеет радикально-цепной характер; на одну молекулу СО, вошедшую в реакцию образования жидких углеводородов, вовлекается в эту же реакцию 5—18 молекул изобутилена. При больших концентрациях СО наблюдается другое соотношение: при 7% СО на одну молекулу окиси углерода входит в ту же реакцию около одной молекулы, а при 20% СО — всего 0,1 молекулы изобутилена; одновременно падает и выход жидких углеводородов от пропущенного изобутилена (табл. 11). В этой области концентраций СО реакция деструктивной гидрополимеризации изобутилена ослабевает за счет истинной его полимеризации и реакции Орлова—Фишера—Тропша. Последняя особенно усиливается при 20% СО в исходной смеси. Из рассмотрения полученных результатов видно, что при больших значениях i-C₄H₈: H₂ преобладают процессы истинной полимеризации изобутиле. на, в то время как с уменьшением этого отношения возрастает роль деструктивной гидрополимеризации изобутилена, если содержание СО в исходной смеси не превышает 5%.

На основании экспериментальных данных, полученных ранее [4, 10], был сделан вывод о том, что продукты деструктивной гидрополимеризации изобутилена не могут быть образованы деструкцией 2,4,4-триметил-, пентена-1 под действием водорода. Этот вывод вытекает и из некоторых результатов, полученных в настоящей работе. Действительно, образование 2-метилгексана или 2-метилгептана и соответствующих олефинов нельзя объяснить непосредственной деструкцией 2,4,4-триметилпентена-1 или его гидрюра. Можно полагать, что в процессе деструктивной гидрополимеризации изобутилена первичной реакцией является деструктивная гидрогенизация самого изобутилена, в результате чего образуются реакционноспособные алкильные радикалы, вступающие в своюочередь во взаимодействие с неразложившимися молекулами изобутилена с образованием 2-метилалканов и соответствующих им олефинов. Процессы деструктивной гидрогенизации изобутилена будут проходить с тем большей интенсивностью и глубиной, чем больше на поверхности катализатора концентрация водорода, которая, очевидно, будет уменьшаться с повышением содержания СО и і-С,4Н8 в исходном газе.

Схематически эти процессы можно представить следующим обра-

зом, расположив их в порядке усиления глубины распада

По мере увеличения в исходном газе концентрации СО и значения i- $C_4H_8:H_2$ будет усиливаться процесс (1) и ослабевать процесс (3). Таким образом, в отсутствие СО и при отношении i- $C_4H_8:H_2=1$ —2деструкция изобутилена приводит преимущественно к образованию радикалов с одним, меньше — с двумя атомами углерода. Далее реакция может идти по следующей схеме:

В этих условиях действительно получаются главным образом 2-метилбутан и 2-метиллентан и соответствующие олефины. При добавлении небольших количеств СО из нее также образуются радикалы с одним атомом углерода и, вероятно, того же характера по реакции

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_2 + H_2O \tag{6}$$

Кроме того, с добавлением СО усиливается распад изобутилена по реакции (1). Поэтому возрастает выход жидких углеводородов и начинают образовываться более высокомолекулярные 2-метилалканы

При больших количествах СО в исходном газе распад изобутилена идет, очевидно, исключительно по реакции (1), однако значительное количество радикалов с одним атомом С образуется за счет гидрирования окиси углерода. Однако в этих условиях на поверхности катализатора мало молекул изобутилена, с которыми эти радикалы могли бы вступить в реакцию. Поэтому они реагируют между собой, осуществляя синтез Орлова - Фишера - Тропша. Наличие значительного количества радикалов с тремя атомами углерода, образованных по схеме (1), приводит при их соединении к возникновению гексана, а при наличии большого количества радикалов СН2 и гептана. Последний может быть образован по мостиковой схеме

$$2C-C-C+C \to C-C-C-C-C-C$$
, (8)

предложенной ранее [11]. Таким образом может быть объяснено образование ряда углеводородов, полученных в наших опытах.

выволы

1. Исследована зависимость направления реакции гидрополимеризации изобутилена под действием СО и Н2 от соотношения компонентов

в исходной смеси i- C_4H_8 — H_2 —CO.

2. При содержании в мсходной смеси до 5% СО и отношении $i\text{-}\mathrm{C}_4\mathrm{H}_8$: H_2 , равном 1—2, протекает преимущественно деструктивная гидрополимеризация изобутилена с образованием 2-метилалканов и соответствующих им олефинов, а при i-C₄H₈: H₂, равном 3, истинная полимеризация изобутилена с образованием димеров, тримеров и продуктов их гидрирования.

3. В области концентраций СО 7-20% преобладает синтез Орлова — Фишера — Тропша. Наблюдается преимущественное образование

нормальных углеводородов С7, а также димеров изобутилена.

4. Рассмотрены возможные схемы образования получающихся углеводородов.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

22.VI.1959

1. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, Сб. «Химическая переработка нефтяных углеводородов». Труды Всесоюзного совещания по комплексной химической переработке нефтяных газов, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 616.

2. Я.Т.Эйдус, Н.И.Ершов, К.В.Пузицкий и И.В.Гусева, Изв. АН СССР,

Отд. хим. н. 1960, 913. 3. Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефедов, Докл. АН СССР 124, 111 (1959). 4. Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефедов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 349. 5. Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефедов, Докл. АН СССР 127, 1029 (1959). 6. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и М. И. Батуев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, 978. 7. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1949, 110.

8. Б. А. Қазанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, М. И. Розенгарт и О. Д. Стерлигов, Докл. АН СССР 71, 477 (1950).
9. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел,

Гостоптехиздат, М.— Л., 1953. 10. Я.Т. Задус а Б.К.Нефедов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1960, 125 11. Я.Т.Эйдус, Н.Д.Зелинский и К.В.Пузицкий. Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1950, 98.

1960, № 12

А. Б. ВОЛЬ, ЭПШТЕЙН, М. К. ДЬЯКОВА и В. В. СУРОВЦЕВА

К ВОПРОСУ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЧЕТВЕРТИЧНЫМ УГЛЕРОДНЫМ АТОМОМ

В литературе описана каталитическая гидрогенизация в интервале 360—510° изооктана — одного из углеводородов с четвертичным углеродным атомом. Первичное превращение изооктана осуществляется в основном путем разрыва молекулы по связи четвертичного углеродного атома с образованием двух молекул изобутана и протекает со значительно большими скоростями по сравнению с распадом нормальных

парафиновых углеводородов с тем же молекулярным весом.

По данным Пира [1], изооктан распадается над сульфидом вольфрама при одинаковой температуре в условиях автоклавных опытов (давление $\sim 200~atm$) приблизительно в 20 раз быстрее, чем н.гептан, образуя почти чистый изобутан. В проточной установке при 400° , давлении 250~atm и объемной скорости 1,5 час $^{-1}$ превращению подвергалось $\sim 40\%$ изооктана. Превращение изооктана над промышленным катализатором $WS_2 +$ алюмосиликаты при давлении 300~atm, температуре 360° и объемной скорости 1,5 час $^{-1}$, как показал Захаренко [2], составляет 70%, причем свыше 90% продуктов разложения получалось через распад изооктана на две молекулы изобутана. Аналогичные результаты были получены Лозовым, Цирлипой [3] и Лозовым, Сенявиным и Советовой [4] при температуре 510° , давлении 75-300~atm над промышленным алюмомолибденовым катализатором и катализатором на алюмосиликатной основе.

При каталитическом крекинге над алюмосиликатным циркониевым катализатором, аналогичным по активности промышленным контактам, не наблюдалось увеличения скорости распада изооктана по сравнению с н.октаном, а общая глубина превращения каждого из этих соединений при температуре 550°, объемной скорости 1,2 час⁻¹ и длительности про-

цесса 30 мин. составляла 49 и 42% соответственно [5].

Пренмущественный разрыв по связи четвертичного углеродного атома с бензольным кольцом наблюдали Молдавский и Бездель [6] при каталитическом крекинге алкилбензолов, а также ослабление устойчивости этой связи при наличии метильного заместителя в бензольном кольце. В принятых условиях (410°, объемная скорость 1,5 час $^{-1}$, активированный гумбрин) не происходил распад н.бутилбензола, в то время как у третичного бутилбензола отщепление бутилена протекало на 67%, у 1-трет. бутил-3-метилбензола на 86% и для 1-трет. бутил-4-метилбензола— практически полностью. По данным Гринсфельдер, Воге, Гут [5] при каталитическом крекинге при температуре 400°, объемной скорости 12,5 M λ^{-1} час $^{-1}$ бутилбензолы деалкилировались: нормальный— на 14%, вторичный— на 50% и третичный— на 80%.

В патенте Лютен, Гут [7] предлагается осуществлять деалкилирование третичных бутилкрезолов и бутилксиленолов при температурах 250—550° (предпочтительнее 350—400°), объемной скорости от 0,1 до 20 час⁻¹. Глубина деалкилирования не указывается. Стевен [8] достиг

полного деалкилирования третичных бутилкрезолов и бутилксиленолов под действием 95% серной кислоты, взятой в количестве 0.5-2% от ве-

са сырья, температуре 202° и длительности 1 час.

В настоящей работе нами наблюдалось, что наличие в бензольном кольце гидроксильного заместителя резко ослабляет устойчивость связи его с четвертичным углеродным атомом и в условиях гидрогенизации при весьма низких температурах приводит к избирательному практически количественному распаду молекулы именно по этой углерод-углеродной связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельных органических соединений были взяты 2-фенил-2-оксифенилпропан (С 85,27%; Н 7,64%; О 7,09%; мол. в — 218; т. пл. 67—68°; расчетные данные: С 85,00%; Н 7,64%; О 7,36%; мол. в. 212), 2,2-диоксифенилпропан (С 78,66%; Н 7,11%; О 14,23%; мол. в. 221; т. пл. 151—153°; расчетные данные: С 78,80%; Н 7,02%; О 14,18%; мол. в. 228) и изооктан (d_4^{20} 0,6925; n_D^{20} 1,3928; т. кип. 99,3°; литературные данные: d_4^{20} 0,6918; n_D^{20} 1,3916; т. кип. 99,3°). Опыты проводились в двухлитровом вращающемся автоклаве, в который вносилось 200 с исходного вещества и 100 ${\it cm}^3$ промышленного катализатора ${\rm WS}_2 + {\rm NiS} +$ $+Al_2O_3$ * (в опыте с 2,2-диоксифенилпропаном было взято 200 см³ контакта), при температуре 275°, начальном давлении водорода — 40 атм и длительности 30 мин. (время предварительного нагревания составляло ~50 мин.). После охлаждения автоклава, сброса газа выгружалось и взвешивалось содержимое автоклава. Жидкий гидрогенизат отфильтровывался от катализатора, а оставшаяся на последнем небольшая часть жидких продуктов отгонялась в колбе. Объединенные жидкие продукты подвергались разгонке на ректификационной колонке с погоноразделительной способностью ~40 теоретических тарелок с отбором соответствующих узких по пределам кипения фракций, которые подвергались идентификации на основании пределов кипения, коэффициентов лучепреломления, агрегатного состояния, хроматографического разделения. зесового определения содержания фенолов и инфракрасной спектроскопии. Газообразование и расход водорода при гидрогенизации рассчиты вались на основании материального баланса и индивидуального состава гидрогенизата. Потери при выгрузке и разгрузке гидрогенизата былз незначительными (таблица) и разнесены в соответствии с выходами п 🕕 лученных продуктов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

В таблице приведен индивидуальный состав гидрогенизатов 2-фенил-2-оксифенилиропана и 2,2-диоксифенилиропана. На основании полученных данных на схеме представлен предполагаемый механизм превращения этих соединений в принятых условиях, причем в скобках даются данные о компонентах гидрогенизата, структура которых не полностью доказана, но вероятность ее вытекает из строения исходного соединения и экспериментальных данных. Изооктан не подвергся никаким превращениям, так как гидрогенизат, полученный в количестве 100% по весу от нагрузки, практически не отличался от исходного изооктана: d_4^{20} 0,6920; n_D^{20} 1,3923; т. кип. 99,3°.

Рассмотрение приведенных результатов позволяет отметить особенности превращения исследуемых органических соединений с четвертичным углеродным атомом. При весьма низкой температуре гидрогенизации 275° имеет место глубокий (91 мол.%) селективно протекающий

^{*} Образец примененного катализатора в результате длительного хранения частично потерял свою первоначальную гидрирующую активность.

Таблица

	2-Фенил-2-ок-	2,2-Диокси- фенилпропан
Исходные соединения	выход,	выход, вес. %
Метан	0,8	0,2
Пропан Вода	0,5	$\frac{4,2}{0,9}$
Бода Голуол	2.5	0,8
Изопропилбензол	47,8(51,4)* 41,0(40,4)*	
Р енол	41,0(40,4)*	46,4(37,6)
Изопропилфенол 2,2-Дифенилпропан	5,0	41,0(54,5) $4,0$
2-Фенил-2-оксифенилпропан 2-2-Диоксифенилпропан	3,4	{ 3,6**
Итого	101,0	101,0
Расход водорода Газ и потери при выгрузке	1,0	1,0 1,5

* В скобках дан теоретический выход при экспериментально достигнутой степени превращения только на стадии распада исходной молекулы по связи с четвертичным углеродным атомом.

0,4

** При предположении равной концентрации обоих

соединений,

Потери при разгонке

Схема превращения при гидрогенизации органических соединений с четвертичным углеродным атомом (температура 275°)

Основная реакция

В небольшой степени

HO

$$H_3C$$
 H_3C
 H_3C

распад 2-фенил-2-оксифенилпропана по связи четвертичного углеродного атома с образованием в качестве первичных продуктов реакции фенола и изопропилбензола. Характерным является отсутствие в гидрогенизате изопропилфенола и бензола.

Это свидетельствует о резком ослаблении связи четвертичного углеродного атома с оксифенильным радикалом по сравнению с прочностью его связи с фенильным радикалом. В незначительной степени протекает вторичная реакция — распад пропилбензола до толуола * (5,3 мол. %),

а также восстановление исходного фенола (3,4 мол.%).

Аналогичная картина наблюдается и в случае гидрогенизации 2,2-диоксифенилпропана, первичный распад которого на 91,8 мол. % протекает с образованием фенола и изопропилфенола с той разницей, что последний подвергается дальнейшему распаду по связи третичного углеродного атома с оксифенильным радикалом (\sim 25 мол.% от образовавшегося изопропилфенола) в значительно большей степени, чем изопропил δ ензол в предыдущем опыте (\sim 6 мол.% от образовавшегося кумола). Как уже отмечалось выше, изооктан оказался устойчивым в условиях проведения эксперимента, а следовательно была прочной углерод-углеродная связь четвертичного углеродного атома с алифатической цепочкой.

Таким образом, приведенный выше экспериментальный материал позволяет установить весьма интересное явление — резкое уменьшение устойчивости углерод-углеродной связи алифатической цепочки с бензольным кольцом под влиянием находящегося в кольце (в нашем случае`в пара-положении) фенольного пидроксила. Причем наибольшее ослабление устойчивости углерод-углеродной связи имеет место в случае четвертичного атома алифатической цепочки, меньшее — для третичного атома и еще меньшее, можно полагать, будет наблюдаться для связи вторичного углеродного атома с оксифенильным радикалом. Возможно, это обстоятельство имеет немаловажное значение для ускорения реакций распада при жидкофазной деструктивной гидрогенизации сложного вещества углей и тяжелых смоляных остатков, которые содержат в своем составе оксифенильные радикалы.

выводы

В условиях гидрогенизации в присутствии вольфрамсульфидного катализатора установлено резкое ослабление устойчивости связи четвертичного углеродного атома с бензольным кольцом под влиянием находящегося в последнем в пара-положении гидроксильного заместителя, которое обуславливает глубокий избирательный распад молекулы органического соединения.

Институт торючих ископаемых Академии наук СССР

Поступило 6.VII.1959

1. M. Pier, Z. Elektrochem. 53, 291 (1949).

В. А. Захаренко, Химия и технология топлив и масел 8, 64 (1958).
 А. В. Лозовой и Р. Н. Цирлина, Реферативный сборник работ за 1957 г., стр. 66. Изд. АН СССР, Институт горючих ископаемых, 1959.
 А. В. Лозовой, С. А. Сенявин и Л. С. Советова, там же, 67.
 В. S. Greensielder, Н. Н. Voge, G. M. Good, Industr. and Engng. Chem. 41,

2573 (1949).

6. Б. Л. Молдавский и Л. С. Бездель, Ж. общ. химии 16, 1633 (1946). 7. D. B. Luten, G. M. Good, Chem. Zbl. 1, 1524 (1951); США пат. 2514960 (Х. 1957). 8. D. R. Stevens, Industr. and Engng. Chem. 35, 655 (1943).

 ^{*} При снижении температуры до 250° и длительности опыта до 5 мин. образования толуола не наблюдается.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР ОТЛЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 12

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Ф. И. ДУБОВИЦКИЙ

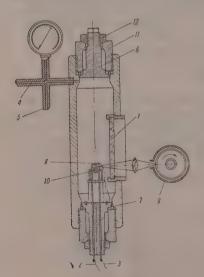
ГОРЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ДО $1000~\kappa\Gamma/c$ м²

Для эффективного использования вэрывчатых веществ (ВВ) необходимо изучение их свойств при различных условиях. Особое значение имеет исследование зависимости скорости горения от давления, являющегося одним из основных физических факторов, обусловливающих режим процесса горения. Сранительно подробно эта зависимость изучена при низких давлениях — от $2 \ \kappa \Gamma/c m^2$ и ниже. В этих условиях для ряда вторичных [1—3] и иниципрующих [4—6] ВВ установлена линейная зависимость скорости горения U от давления P, описываемая уравнением

$$U = A + BP, (1)$$

где U— скорость горения; P— давление; A— не зависящая от давления слагающая скорости. В некоторых случаях наблюдалось отклонение от этого закона в сторону большого увеличения скорости горения с увеличением P. Наличие постоянной «A» для инициирующих BB авторы объясняют возможностью горения в конденсированной фазе, протекающего под повышенным по сравнению с окружающим давлением.

В серии наших работ исследовано влияние высоких давлений на горение ряда твердых и жидких ВВ. В этой статье кратко излагаются результаты наблюдений по



горению гексогена и тэна в атмосфере азота под давлением до $1000~\kappa\Gamma/cm^2$. Для этих исследований нами разработаны аппараты, позволяющие производить опыты при статическом газовом давлении до $2000~\kappa\Gamma/cm^2$. Бомбы снабжены продольными и круглыми окнами для фотографирования процесса и необходимым количеством вводов термопар. Особенностью наших аппаратов является большой внутренний объем (от 5 до 10~n), позволяющий при высоком давлении свести к минимуму повышение давления за счет газообразования при горении, Нафиг. 1 показан аппарат с продольным окном на $500~\kappa\Gamma/cm^2$. В этой работе скорость горе-

Фиг. 1. Бомба постоянного давления БД-500.

I — смотровое окно; 2 и 3 — электровводы; 4 — ввод для подачи сжатого газа; 5 — труба для сбрасывания давления; 6 — большая головка; 7 — обтюратор; 8 — спираль; для поджигания; 9 — фоторегистр; 16 — таблегка върычатого вещества; 1I — нажимная гайка; 12 — гайна в протренительной в прилогнения

ния определялась по времени свечения, фиксируемого на фотографическую пленку барабана, вращающегося с определенной скоростью. Гексоген и тэн брались в виде шашек весом 0,4 г, высотой 7—8 мм и диаметром 6,2 мм, запрессованных под давлением 2700 кГ/см². Плотность шашек составляла 94—97% удельного веса. Заряд плотно вставлялся в стеклянный или кварцевый цилиндрик. Поджигание производилось нихромовой проволокой толщиной 0,2 мм, свернутой в спираль из 3—4 витков.

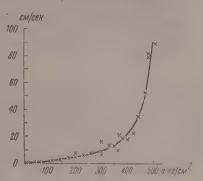
При нормальном давлении в атмосфере азота гексоген, как правило, не воспламениялся, а в случаях воспламенения горение не распространялось — затухало. Горение

происходило лишь с 2—3 атм, и до 200—300 к Γ/c м² наблюдалась линейная зависимость, описываемая уравнением (1). При давлениях 280—300 к Γ/c м² и выше линейная зависимость (1) нарушается (фиг. 2). При P=650-900 к Γ/c м² происходит взрыв. Из наклона прямых в координатах $\lg U-\lg P$ определены значения коэффициента B и показателя v. В интервале 3< P<280-300 к Γ/c м², $B=3,35\cdot10^{-2},\ v=0,91$. При 300< P<300 к Γ/c м², $B=1,1\cdot10^{-17}$ и v=7. Исходя

из этих данных, зависимость скорости горения от давления во всем изученном интервале значений Р мы описываем одним уравнением, являющимся суммой скоростей для двух интервалов давлений

$$U=U_1+U_2=3.35\cdot 10^{-2}P^{0.91}+1.1\cdot 10^{-17}P^{7}.$$
 (2)

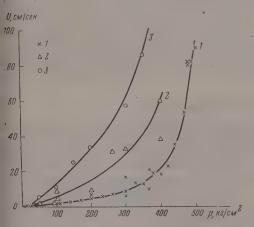
Отсюда делается вывод, что горение гексогена при постоянном внешнем давлении протекает по двум механизмам, по-разному зависящим от давления. Первый член уравнения характеризует стационарное горение в интервале $3 < P < 280 \ \kappa \Gamma / c M^2$. При этом $U_1\gg U_2$; второй член, соответствующий давлениям от 300 до 600 $\kappa\Gamma/c$ м², сильно зависящий от Р, описывает нестационарный режим, протекающий со скоростью $U_2 \gg U_1$



2. Зависимость скорости горе-Фиг. ния гексогена от давления

уравнение, описывающие со коросные $U_2 = 0.0 \, \text{к} / \text{см}^2$ во взрыв. При $P = 300 \, \text{к} / \text{с} / \text{с} / \text{с} / \text{с}$ для тэна уравнение, описывающее зависимость скорости горения от давления, отличается от того же уравнения для гексогена только значениями коэффициента B и показателя $V_1 = 0.0 \, \text{c} / \text{c} / \text{c} / \text{c} / \text{c}$ горение начиналось лишь с давления $P = 10 \ \kappa \Gamma / c M^2$.

Результаты наших опытов находятся в согласии с теорией Зельдовича [7]. Однако правильная исходная физическая концепция, положенная в основу теории — испаререние верхнего слоя ВВ, по-видимому применима лишь к низким давлениям, не превы-



Фиг. 3. Зависимость U = f(p) при различной плотности зарядов

прессовка при 2732 ка/см²; 2 — при 1366,2 ка/см²;
 при 545,5 ка/см²

шающим атмосферное. При высоких давлениях, на что указывают Беляев и Зельдович, рассматривать горение как процесс испарения трудно. Если допустить, что в наших условиях при давлении до нескольких десяткоз атмосфер горение все же происходит в парах, то тогда резкий переход от нормального процесса горения к нестационарному режиму должен наступить при сравнительно низких давлениях (20—30 $\kappa\Gamma/c$ м²) и, следовательно, горение при этом должно переходить в конденсированную фазу, а скорость должна увеличиваться пропорционально давлению в степени 2 или 3. В действительности, как видно из описанных опытов, этого не наблюдается.

Результаты наших исследований позволяют сделать вывод, что горение, по-видимому, происходит в газовой фазе, состоящей преимущественно из продуктов неполного химического разложения одновременно как над горящей поверхностью, так и внутри шашки — в порах с различными скоростями, по-разному зависящими от

внешнего давления. Первый случай, естественно, реализуется при низких давлениях. С увеличением давления горение больше переносится в поры и протекает также в газе, создаваемом при разложении взрывчатого вещества по большой разветвленной поверхности. Вследствие плохого отвода газов, внутри шашки возникает критическое давление, при котором резко возрастает скорость реакции и возникает нестационарный режим горения, сопровождающийся взрывом или детонацией. Отсюда также следует, что при меньшей плотности заряда с увеличением давления раньше должен наступить переход от горения с малой скоростью к большим скоростям и нестационариому режиму. На фиг. 3 показана зависимость $U=\hat{f}(p)$ гексогена для различной запрессовки заряда.

выводы

1. Исследовано влияние высоких давлений на горение вторичных взрывчатых веществ.

2 Получено эмпирическое уравнение зависимости скорости горения от давления в интервале от 1 до $900~cm^2$.

3. Горение в газе, по-видимому, протекает над горящей поверхностью и в порах заряда с различными скоростями, по-разному зависящими от внешнего давления.

Институт химической физики Академии наук СССР

Поступило

ЛИТЕРАТУРА

- 1. А. Ф. Беляев, Докл. АН СССР 28, 715 (1940)
- 1. А. Ф. Беляев, Докл. АН СССР 26, 715 (1940).
 2. К. К. Андреев, Докл. АН СССР 39, 469 (1940).
 3. К. К. Андреев, Ж. физ. химии 20, 467 (1946).
 4. А. Ф. Беляев и А. Е. Беляева, Ж. физ. химии 20, 1381 (1946).
 5. А. Ф. Беляев и А. Е. Беляева, Докл. АН СССР 52, 507 (1946).
 6. А. Ф. Беляев и А. Е. Беляева, Докл. АН СССР 56, 491 (1947).
 7. Я. Б. Зельдович, Ж. техн. экспер. физики 11, 159 (1941).

Ю. А. ЭЛЬТЕКОВ

О ХАРАКТЕРЕ ПОРИСТОСТИ ХРОМОГЕЛЕЙ

Известно, что при обезвоживании многих минералов, кристаллогидратов и гидратированных окислов развивается пористость, характер которой определяется условиями процесса обезвоживания и природой исходных продуктов [1—3]. В ряде случаев при этом образуются поры, обладающие входами, соизмеримыми с размерами молекул веществ, используемых в качестве «щупа», структуры пор. Характер пор оказывает за-метное влияние не только на кинетику различных гетерогенных процессов, но также и на равновесную адсорбцию и энергию адсорбционного взаимодействия. Поэтому знание распределения пор в пористых материалах представляет существенный интерес. В нашей работе адсорбционным методом была исследована пористость нескольких образцов гидратированной окиси хрома в зависимости от условий их получения и способа обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы готовили осаждением в водной среде из нитрата хрома 10%-ным раствором аммиака. Было получено три образца гидратированной окиси хрома. Условия осаждения отличались значением рН и температурой осаждения. Образец 1, серо-зе-

Таблица Величины адсорбции аргона и паров воды *

Datypa .	Аргон,	Вода	
	$mM/e, p/p_S = 0,1$	$mM/\varepsilon, p/p_S = 0,1$	$cm^3/e, p/p_S = 0,1$
20 20 20 350 350 350	(1) 0,6 (2) 0,2 (3) 3,5 (1-Д) 1,5 (2-Д) 2,2 (3-Д) 3,9	2,5 3,7 4,3 2,7 4,0 4,5	0 40 0,13 0,26 0,09 0,10 0,22

^{*} В скобках даны номера образцов.

леного цвета, получен при рН 8,8; температура осаждения 40°, образцы 2 и 3, черного цвета, получены при комнатной температуре при рН 7,0 и 8,0 соответственно. Промытые осадки формовали и сушили при 120° до постоянного веса. О характере пористости полученных хромогелей судили по данным адсорбции аргона и паров воды. Перед адсорбционными опытами образцы были эвакуированы при комнатной температуре, за/тем была изучена адсорбция и десорбция аргона при —195° и паров воды при 20°. Вслед за этим образцы нагревали в ва-кууме до 350° в течение нескольких дней, таким образом были получены образцы 1-Д, 2-Д, 3-Д, на которых в той же последовательности проведено адсорбционное исследование. Адсорбция аргона изучена в начальной области до относительного давления $p/p_s = 0.2$, сорбция паров воды во всей области, вплоть до

насыщения. В таблице приведены значения величин адсорбции аргона и паров воды на шести образцах хромогеля при $p/p_s\!=\!0.1$ и для воды при насыщении $p/p_s=1$.

обсуждение результатов опытов

Сопоставление величин адсорбции аргона и паров воды, представленных в таблице, указывает на большую адсорбционную способность полученных хромогелей по отношению к водяным парам (от 2,5 до 4,5 мМ/г при относительной влажности 0,1). Однако следует отметить, что эти величины характеризуют обратимую сорбцию водяных паров, так как адсорбционные и десорбционные изотермы в области малых $p/p_{\scriptscriptstyle S}$ практически совпадают, и сорбированная вода полностью удаляется в вакууме при 20° в течение нескольких часов. Предельное сорбируемое количество водяных паров при $p/p_s=1$ для образца 3 и 3-Д с наибольшей сорбционной емкостью (0.26 и 0.22 $cm^3/e)$ эквивалентно соответствующему значению для активных осушителей — узкопористых силикагелей с преимущественным диаметром пор ~ 25 А. Образцы 3 и 3-Д хорошо сорбируют также молекулы аргона (3,5 и 3,9 мМ/г при p/p_s =0,1). Следовательно, можно считать, что большинство пор этих образцов доступно также для молекул аргона. Образцы 1 и 2 в отличие от образцов 3 и 3-Д характеризуются ультрапористостью; молекулы аргона в значительную часть пор проникнуть не могут; величина сорбции аргона при $p/p_{s}\!=\!0,1$ на образце 2 более чем на порядок (в 17 раз) меньше соответствующей величины для образца 3, в то время как различие в величинах сорбции водяных паров на этих образцах мало. Столь малая величина адсорбции аргона на образце 2 может быть обязана адсорбции на наружной шероховатой поверхности частиц хромогеля, пронизанных каналами, устья которых проходимы только для весьма малых молекул и составляют ~ 3 Å, при этом наружная поверхность составляет $\sim 30~\text{m}^2/\text{z}$, внутренняя поверхность каналов $\sim 800~\text{m}^2/\text{z}$, если принять значение молекулярной площадки для молекулы воды, адсорбированной на двух гидро-ксильных группах, так же как и в случае кремнеземов [4], равной $25\ A^2$. Таким образом, образец $2\$ можно причислить к классу «молекулярных сит» типа $A4\$ [5], также являющихся эффективными осущителями. Однако в отличие от термостойких алюмосили-катных цеолитов хромогели при нагревании в вакууме до 350° претерпевают текстурные изменения: эффект ультрапористости в значительной степени исчезает, часть узких пор спекается (величина удельной поверхности, рассчитанной по адсорбции водяных паров снижается на 10—20%), часть узких пор расширяется до размеров молекул аргона и углеводородов.

Число молекул аргона, сорбированных образцом 1 при $p/p_{s}\!\!=\!0,\!1,$ в четыре раза меньше количества сорбированных молекул воды и только в 2,5 раза меньше числа молекул аргона, адсорбированных образцом 1-Д. На основании сопоставления величин сорбции аргона и водяных паров можно заключить, что образец 1, полученный в щелочной среде, но при нагревании, обладает сравнительно малой сорбционной емкостью по водяным парам и относительно небольшим эффектом ультрапористости и в то же самое время является достаточно стабильным к термической обработке в вакууме. Более кислая среда, по-видимому способствует образованию большего числа зародышей частиц, при этом скорость роста самих частиц невелика и это приводит к формированию более плотной структуры гидрохромогеля с узкими каналами — промежут-

ками между частицами.

выводы

1. Изучена сорбция паров аргона при — 195 и воды при 20° на шести образцах

хромогеля, полученных в различных условиях.
2. Изменяя условия осаждения, можно получить гидратированную окись хрома различной пористости, включая препараты со структурой пор, характерной для молекулярных сит алюмосиликатного типа.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 22.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Barrer, N. Mackenzie, J. Phys. Chem. 58, 563 (1954). 2. H. W. Quinn, R. W. Missen, G. B. Frost, Canad. J. Chem. 33, 286 (1955). 3. Ю. А. Эльтеков, В. М. Акимов и А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 2044.

S. Brunauer, D. Kantro, C. H. Weize, Canad. J. Chem. 34, 1483 (1956).
 R. M. Barrer, Brit. Chem. Engng. 1959, May, 1.

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и Ю. Б. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

О СОСТАВЕ СМЕСИ ПРОДУКТОВ ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЯ 2-АЦЕТОТИЕНОНА В ПРИСУТСТВИИ ИЗБЫТКА ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ И СИНТЕЗ 4- И 5-ФОРМИЛ- И 4- И 5-ОКСИМЕТИЛ-2-АЦЕТОТИЕНОНОВ '

Ранее в сообщении, посвященном хлорметилированию ацетофенона и 2-ацетотиенона в присутствии избытка хлористого алюминия [1], было показано, что первый образует m-(хлорметил)-ацетофенон, а 2-ацетотиенон—смесь 4- и 5-(хлорметил)-2-ацетотиенонов. Соотношение изомеров было нами приблизительно оценено по количеству метил-глутаровой и адипиновой кислот, образующихся из хлорметилацетотиенонов в результате четырехстадийного процесса. Так как данные о составе указанной смеси можно было бы использовать для объяснения особенностей процесса хлорметилирования в описанных нами условиях, представляло интерес точнее установить содержание каждого из изомерных соединений. Для этой цели смесь хлорметилацетотиенонов при помощи одностадийного процесса была переведена в смесь кетоальдегидов, содержание отдельных компонентов в которой было определено полярографическим методом. Для определения исходных параметров необходимо было иметь индивидуальные кетоальдегиды, в связи с чем нами был предпринят синтез 4- и 5-формил-2-ацетотиенонов, 4-формил-2-ацетотиеноно (I) был синтезирован из диэтилксталя 4-бром-2-ацетотиенона (II), [2, 3]. Из последнего по способу, предложенному Гроновицем [4], был получен диэтилустать 4-формил-2-ацетотиенона (III); при омылении его образовался кетоальдегид (I). Кроме того, (III) при помощи NaBH4 [5] был восстановлен до диэтилксталя 4-(оксиметил)-2-ацетотиенон (V). Синтез 5-формил-(VI) и 5-(оксиметил)-2-ацетотиенона (VIII) проведен аналогичным способом из диэтилкеталя 2-ацетотиенона (VIII) через диэтилкеталя 5-формил-(IX) [6] и 5-(оксиметил)-2-ацетотиенона (X).

Сравнение констант бензоата, выделенного из смеси оксиметильных производных полученной из продуктов хлорметилирования, с константами бензоатов изомерных спиртов (VII) и (V) показало, что он является производным кетоспирта строения (V). Бензоата, соответствующего (VII), выделить из смеси не удалось.

Полярографический анализ смеси формильных производных, полученной по реакции Соммле из хлорметильных производных, и синтезированных изомеров показал, что в неочищенной смеси, содержащей 85% альдегидов, присутствует 69% 4- и 16% 5-изомера, что соответствует отношению 4,3:1. При помощи УФ-спектров было показано, что кетоальдегид, выделенный нами из смеси продуктов реакции Соммле, идентичей с 4-изомером (I). Изомер строения (VI) выделить из смеси не удалось. Строение (VI)

подтверждено окислением в 5-ацетил-2-гиофенкарбоновую кислоту (XI). Консланты полученной кислоты, как уже было однажазы доказану в нашен даборатории [7], не созпадают с константами, приведенными для нее Хартафом и Козаком [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэтилкеталь 4-бром-2-ацетотиенона (11). К 20.5 г 4-бр м-2-ацетотиенона [2] в 15 🚧 абсолютного спирта добавлено 22 г ортомуравьиного всира и 2 капли концентриоовачной HCl. Через 20 час, смесь нейтрализована спиртовым раствором этилата натрия, отфильтрована. Остаток после отгонки спирта перегнан в ваку ме. При 118—125° (8 мм) собрано 24.7 ε (II) (выход 88.8%). При ловторной перегонке кеталь, как и другие описанные ниже кетали, частично отщепляет спирт, что сопровождается изменением показателя преломления. По этой же причине при анализе получаются завышенные данные для Си Н.

Диэтилкеталь 4-формил-2-ацетотиенона (III). К 40 мм эфириото маствора бутилиития $(2.9~e~{
m C_4H_9Li})$ при -70° в токе авота прибавлен охлажденный до -70° раствор 9.7 г. (II) в 20 мл абсолютного эфира. Через 5 мил при омлеждении льдом полученный раствор прибавлен к 4.1 г НСОМ (СН.) д в 5 мл. обсолотного этира. Сустенаня перемещивальсь 2 часа; на другой день была вылит на тел. экстратировани эфиром. Эфионая вы тяжка промыта и высушена CaCl₂. Выход (III) 5.2 г (66%); т. кип. 128—134°

4-Формил-2-ацетотиенон (I). Смесь 1 г (III). З мл СН_вОН и 1 мл концентрированвой HCl нагрега до кипения и вылита в воду. Выпавший (I) отфильтрован, выход 0.7 г

(98%); т. пл. 86—86,5° (после двукратней перекристыллизации из водного слиста). Атах (в спирте) 240 mµ (ε 29 100). Найдено: С 54,59; 54,80; Н 3,76; 3.95; S 20.62; 20.80%. С₇Н₆О₂S. Вычислено: С 54,53; Н 3,92; S 20,79%. 4-Оксиметил-2-ацетотиенон (V). К 5 ε (III) в 40 мл: СН₃ОН при 8—15° в течение 8 мин. прибавлен по каплям раствор 0.42 г №аВН₄ в 8 мл: воды с одной каплей 40° в-мого NaOH. Ледяной CH3COOH pH раствора доведено до 6 и через 5 мин. при помощи $H_2 SO_4 -$ до 3. Добавлена вода, смесь экстагирозана эфиром; остаток досле отгонки эфира (3,5 г) растворен в 8 мл СН₃ОН и омылен аналогично (III). Смесь выдита в воду. экстратирована эфиром; эфирные вытяжки высушены MgSO₄. После отгонки эфира получено 1.5 г масла (выход 43.5%), разлагающегося при перегонке в вакууме. Бензоат имеет т. пл. 76—76.5° (из спирта). Найдено С 64.02; 64.34; Н 4.00; 4.62; S 12.30; 12.39°, $C_{14}H_{12}O_3S$. Вычислено %: С 64.60; Н 4.65; С 12.32°, Бензоат, выделенный из смеси епиртов, полученной из продуктов хлорметилирозания [1], влавился при $76-76.5^\circ$ и при совместном влавлении не дал депрессии с бензоатом (V). Найдено: С $64.12;\ 64.37;\ H$ $4.77;\ 4.44;\ S$ $12.23,\ 12.34\%,\ C_{14}H_{12}O_3S$. Вычислено: С $64.60;\ H$ $4.65;\ S$ $12.32\%,\ C_{14}H_{12}O_3S$.

Диэтилкеталь 2-ацетотиенона (VIII) получен зналогично (II) из 25,6 г 2-ацетотиенона, выход (VIII) 21,6 г (54,1%); т. кип. 85—89° (9—11 мм).

Диэтилкеталь 5-формил-2-ацетотиенона (IX). К 38 мл эфирного раствора бутиллития (2.75 г С₄H₉Li) в токе азота при охлаждении льдом с солью в течение 20 мин. добавлено 8.6 г (VIII) в 40 мл абсолютного эфира; через 30 мин. смесь вылита в раствор 4.7 г HCON(CH₃)₂ в 30 мл абсолютного эфира и обработана, как описано для (III). Выход (IX) 4.7 г (47,6%); т. кип. 129—137° (5 мм).

5-Формил-2-ацетотиенон (VI) получен омылением кеталя аналогично (I) с выходом 74.1%; т. пл. $104-105^\circ$ (из смеси гексана и бен зола): $\lambda_{\rm MSN}$ (в спирте) 292 mµ; (в 11 500). Найдено: С 54.64; 54.83; Н 4.01; 3.96; S 20.57; 20.56%. С $_7H_8O_2S$. Вычислено: С 54.53:

H 3,92; S 20,79%

5-Оксиметил-2-ацетотиенон (VII). Из 3,5 г (IX) и 0.3 г NаВН, аналогично (V) получен (VII); выход 1,6 г (65.8%). Бензоат имеет т. пл. 92—92,5° (из спирта). Найдено: С 64,85; 64,97; Н 4.64; 4,81 S 12,26; 12,37%. С $_{14}$ Н $_{12}$ О $_{2}$ S. Вычислено: С 64,60: Н 4.65;

5-Ацетил-2-тиофенкарбоновая кислота (XI). К суспензии Ag_2O (из 1,6 г $AgNO_3$ и 0,76 г NaOH) в 7 мл воды за 10 мин. добавлено 0,7 г (V1); смесь встряхивалась 30 мин. В результате обработки выделена (XI). т. пл. $205.5-200^\circ$ (из воды), которая при плавлении не дала депрессии с (XI), полученной из этил-с5-адетил-2-тепил) сульфона [7].

Реакция Соммле со смесью 4- и 5-(хлорметил)-2-ацетотиенонов. Из 6.9 г смеси хлорметильных производных [1] и 5,5 г уротропина в 12 м.: СНСІ3 получена смесь уротропиновых содей; выход 11,5 г (93%). 5 г соди. 20 мл СН₃СООН и 30 мл воды кипятились 30 мин., смесь экстрагирована эфиром; эстракт нейтрализован содой и упарен. В остатке получено 0,8 г смеси кетоальдегидов (31%), т. пл. 56-74%, которая была подвергнута спектральному и полярографическому анализу. $\lambda_{\rm max}$ (в спирте) 240 mµ, (в 17 000); 285 mµ; (в 6600). После четырехкратной кристаланзации из водного спирта выделен продукт с т. пл. $86-87^\circ$, при совместном плавлении не давший деврессии с (1). $\lambda_{\rm max}$ (в спирте) 240 mµ (в 26800). Найдено: С 54.72; 54.62; Н 3.97; 3.83; S 20.77; 20.60%. С $_7H_6O_2S$ Вычислено: С 54.53; Н 3.92; S 20.79%. Из продуктов, содержащихся в маточных растворах, не удалось получить вещества, плавящегося выше 86° .

выволы

1. Исходя из диэтилкеталей 2-ацетотиенона и 4-бром-2-ацетотиенона синтезированы 5- и 4-формил-2-ацетотиеноны.

2. На основании данных полярографического анализа установлено, что в смеси кето-альдегидов, полученной из хлорметильных производных 2-ацетотиенона, 4- и 5-изомеры находятся в отношении 4.3:1.

Институт органической химии Академии наук СССР

Поступило 5.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Я.Л.Гольдфарби Ю.Б.Волькенштейн, Ж. обш. химии (в печати).
2. Я.Л.Гольдфарби Ю.Б.Волькенштейн, Докл. АН СССР 128, 536 (1959).
3. L.Schmid, W.Swoboda, M.Wichtl, Monatsh. 83, 185 (1952).
4. S. Gronovitz, Arkiv Kemi 8, 441 (1956).
5. H.Shechter, D.E.Ley, L. Zeldin, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3664 (1952).
6. J. Sicé, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3697 (1953).
7. Я.Л.Гольдфарб, Г.И.Горушкина и Б.П.Федоров, Изв. АН СССР. Отд., хим. н. 1959, 2021.

8. H. Hartough, A. Kosak, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1012 (1947).

М. Г. ВОРОНКОВ и С. М. РАБКИНА

1-АЛКОКСИЦИКЛОГЕКСЕНЫ

1-Алкоксициклогексены, являющиеся представителями а, β-непредельных эфиров, содержащих двойную связь в углеводородном цикле, до сих пор изучены очень мало. Описанный в литературе метод их синтеза основан на реакции отщепления спирта от кеталей циклогексанона при помощи смеси фосфорного ангидрида с пиридином [1--3] или хлористого бензоила с хинолином [4], *p*-толуолсульфокислоты [5], а также путем термического разложения [6]. Имеются указания на возможность получения циклогексен-1-илалкиловых эфиров восстановлением алкоксипроизводных дигидробензола натрием в жидком аммиаке [7].

Нами разработан новый, простой, удобный и дешевый способ получения 1-алкоксициклогексенов. Он основан на реакции тетралкоксисиланов с циклогексаноном, протекающей в присутствии каталитического количества ортофосфорной кислоты, по схеме:

$$m \longrightarrow = O + Si (OR)_4 \xrightarrow{H_3PO_4} m \bigcirc -OR + m ROH + 1/n[(RO)_{4-2m}SiO_m]_n$$

где R-алкил, $0.5 \le m \le 2$, $n \ge 2$. Промежуточным продуктом этой реакции является соответствующий кеталь циклогексанона, отщепляющий спирт при перегонке в присутствии следов Н₃РО₄. Синтез осуществляется путем нагревания до кипения смеси циклогексанона с соответствующим тетраалкоксисиланом, взятых в молярном соотношении 1,4-1,5, в присутствии ~ 1 мол.% 80-100% $\rm H_3PO_4$ с последующей медленной отгонкой отщепляющегося спирта и выделением образующегося 1-алкоксициклогексена фракционированной перегонкой над металлическим натрием (для связывания примесей спирта и циклогексанона) при обычном или пониженном давлении. Остающаяся в виде кубового остатка после перегонки смесь поликремневых эфиров различной степени конденсации может быть при необходимости, деполимеризована перегонкой в присутствии 5— 10 мол.% КОН [8]

$$2/n [(RO)_{4-2m}SiO_m]_n \xrightarrow{RO^-} (2-m) Si (OR)_4 + m SiO_2.$$

В этом случае расход тетраалкоксисилана может быть заметно понижен, а реакция образования 1-алкоксициклогексенов представлена следующей общей схемой

$$2 \longrightarrow = O + Si (OR)_4 \rightarrow 2 \longrightarrow -OR + 2ROH + SiO_2.$$

При получении высших 1-алкоксициклогексенов (начиная с R-n-C₃H₇) можно с успехом обойтись без применения соответствующих тетраалкоксисиланов, заменив их смесью тетраэтоксисилана (или тетраметоксисилана) и соответствующего высшего спирта. В этом случае синтез осуществляется по схеме

$$2 \bigcirc -O + Si (OC_2H_5)_4 + 2 ROH \rightarrow 2 \bigcirc -OR + 4 C_2H_5OH + SiO_3.$$

Указанным путем нами синтезировано с выходом 55—70% от теорет, пять 1-алкоксициклогексенов, физические свойства которых представляены в таблице. Циклогексен-1-илалкиловые эфиры представляют собой бесцветные жидкости с приятным запахом, устойчивые к воде и водным щелочам, но легко гидролизующиеся разбавленными кислотами на циклогексанон и соответствующий спирт. По своим свойствам они аналогичны винилалкиловым эфирам (легко присоединяют галогены, водород и другие реагенты, окисляются ацетоновым раствором перманганата в адипиновую кислоту и дают с перкарбоновыми кислотами соответствующие эпоксисоединения), но полимеризуются труднее их.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты. Циклогексанон сушился двое суток над безводным сульфатом натрия, после чего перегонялся (т. кип. 155—156°; n_D^{20} 1,4509) (ср. [9]). Синтез исходных тетраалкоксисиланов и их физические константы описаны ранее [10]. н.Пропиловый и н.бутиловый спирты перегонялись над металлическим кальцием и имели константы, отвечающие литературным данным [9]. В качестве катализатора применялась сиропообразная 85%-ная $\mathrm{H}_3\mathrm{PO}_4$

(ч. д. а.).

1-Метоксициклогексен. Смесь 68,7 г (0,7 M) циклогексанона, 76,1 г (0,5 M) тетраметоксисилана и 1 г Н₃РО₄ нагревалась до кипения с обратным холодильником в течение 12 час. При перегонке реакционной смеси из этой же колбы получено 20,5 г (91%) метилового спирта с т. кип. 64—65° и 65 г сырого 1-метоксициклогексена с т. кип. 130—140°; его вторичная перегонка над металлическим натрием дала 55,7 г чистого вещества с т. кип. 143—145°, т. е. 71% от теорет. После перегонки на колонке 1-метоксициклогексен имел константы, при-

веденные в таблице.

1-Этоксициклогексен. Смесь 68,7 г (0,7 М) пиклогексанона, 104,2 г (0,5 М) тетраэтоксисилана и 1 г Н₃РО₄ кипятилась с обратным колодильником в течение 12 час., после чего медленно перегонялась. При этом выделено 32,2 г (100%) этилового спирта с т. кип. 78—80°. Переходящая затем фракция с т. кип. 140—160° взбалтывалась 30 мин. с 200 мл 30%-ным NаОН, промывалась водой, сушилась над поташом и дважды перегонялась, сначала при обычном давлении, а затем в вакууме над металлическим натрием. Выход 1-этоксициклогексена с т. кип. 62—64 (24 мл) 55,8 г или 63,2% от теорет.

1-Бутоксициклогексен. Смесь 68,7 г (0,7 М) циклогексанона, 104,2 г (0,5 М) тетраэтоксисилана, 222,3 г (3 М) н-бутилового спирта и 1 г Н₃РО₄ кипятилась с обратным холодильником в течение 12 час., после чего перегонялась. При 78—80° отогналось 81,8 г (88%) этилового спирта, при 80—116°—59 г бутилового спирта, содержащего примесь этилового, и при 116—118°—76 г н.бутанола. Дальнейшая повторная фракционированная перегонка остатка дала 65,0 г (60,2%) 1-бутоксициклогексена с т. кип. 202—204°, имевшего после повторной перегонки в вакууме над натрием константы, приведенные в таблице. При медленной перегонке в вакууме кубового остатка от синтеза

OR	/
\/	/
1-Алкоксициклогексены	

/ management	Выход,		63,2 60,0 60,2 55,0
	Вычислено, %	Ħ	10,78 11,18 11,50 11,76 11,98
		U	74,95 76,14 77,09 77,87 78,51
	Найдено, %	ш	10,94:11,05 11,21:11,13 11,49:11,56 11,82:11,86 11,93:11,76
		D	75,07:75,34 76,55:76,57 77,17:76,72 77,95:78,11 78,45:78,25
	MR	вычислено	33,50 38,12 42,74 47,36 51,97
		найдено	33,39 37,70 42,99 47,42 52,0
	0%u 07u		1,4613 1,4589 1,4580 1,4602 1,4599
	02 4 0 4		0,9224 0,9150 0,8901 0,8912 0,885
	Т. кип. °С (р мм рт. ст.)		145,0 (760) 52 (32) 63,5 (24) 67 (9) 83 (10) 90 (9)
	æ		CH ₃ C ₃ H ₅ n-C ₃ H ₇ n-C ₄ H ₉ i-C ₅ H ₁₁

в присутствии 2 г порошкообразного NaOH дополнительно получено 44.8 г (0.14 М) тетрабутоксисилана с.т. кип. $154-160^{\circ}$ (14 мм); n_D^{20} 1,4150, который может быть использован для последующих синтезов. Аналогичным образом синтезирован 1-пропокси-

1-Изоамоксициклогексен. Смесь 59,0 г (0,6 М) циклогексанона, 150,6 г (0,4 М) тетраазоамоксисилана и 1 г Н₃РО₄ нагревалась до кипения в течение 14 час. При ее последущей медленной перегонке выделено 48,3 г (91%) изоамилового спирта с т. кип. 128—132°. Фракционированная вакуумная перегонка остатка дала 55,6 г (55%) 1-изо-амоксициклогексена с т. кип. 95—98° (10 мм).

выводы

1. Разработан метод синтеза 1-алкоксициклогексенов, основанный на катализируемой H₃PO₄ реакции циклогексанона с тетраалкоксисиланами.

2. Синтезировано и описано пять соединений этого типа.

Институт химии силикатов Академии наук СССР

Поступило 9.V.1960

- А. Е. Арбузови Б. М. Михайлова, Ж. общ. химии 6, 390 (1936); ср. А. Е. Арбузов, Ж. русск. физ.-хим. о-ва 40, 637 (1908).
 М. Моиsseron, R. Jacquier, Bull. Soc. chim. France 1950, 698.
 С. L. Stevens, J. Tazuma, J. Amer. Chem. Soc. 76, 715 (1954).
 Н. Wieland, P. Garbsch, Ber. 59, 2490 (1926).
 А. Иоаннисян и Е. Акунян, Изв. Ереван. гос. ун-та, № 5, 245 (1930).
 А. С. Согова I. Collonitsch Acta chira Acad Scient Hung. 1, 281 (1951).

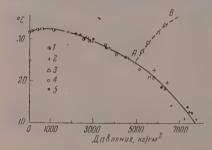
6. A. Gerecs, J. Collonitsch, Acta chim. Acad. Scient. Hung. 1, 281 (1951). 7. A. J. Birch, J. Chem. Soc. 1947, 102, 1642. 8. М. Г. Воронков, Ж. общ. химии 29, 907 (1959).

9. А. Вайсбергер и др., Органические растворители, ИЛ, М., 1958, стр. 93, 95, 131. 10. А. Н. Лазарев и М. Г. Воронков, Оптика и спектроскопия 4, 180 (1958).

П. А. КРЮКОВ и В. И. МАНИХИН

О ХАРАКТЕРЕ ПЛАВЛЕНИЯ ГЛАУБЕРОВОЙ СОЛИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Влияние давления на условия плавления глауберовой соли представляет интерес с точки зрения определения областей устойчивости как этой соли, так и тенардита в земной коре. Тамманом [1, 2] и рядом других авторов [3-5] исследовалось влияние давления на температуру плавления глауберовой соли (фиг. 1). При этом делалось допущение, что в области высоких давлений сохраняется инконгруентный характер плавления, свойственный этой соли при обычном давлении. Только Геллер [4] допускал возможность



Фиг. 1. Зависимость температуры плавления глауберовой соли от давления

Данные: 1 — Таммана [1]; 2 — Таммана и Зибеля [2]; 3 — Геллера [4]; 4 — Адамса и Джибсона [5]; 5 — Крюкова и Манихина

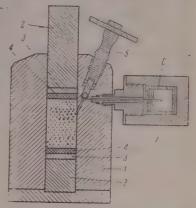
изменения характера плавления, найдя, что при высоких давлениях кривая плавления дает излом A-B (фиг. 1). Однако его опыты проводились в особых условиях (давление передавалось через глину) с чем, по мнению Таммана [2], связан аномальный ход кривой.

Нами была также предварительно исследована зависимость температуры плавления от давления в области до $8000~\kappa z/c m^2$. Соль подвергалась давлению в приборе, обычно применяемом нами для отпрессовывания растворов из горных пород [6]. Для термостатирования прибор помещался в бак, через который циркулировала вода, подаваемая от термостата ТС-15. Прибор вместе с баком устанавливался между площадками 60-тонного гидравлического пресса. После установления заданной температуры постепенно повышалось давление, контролируемое по образцовому манометру, до тех пор пока не насту-пало плавление соли, причем часть расплава выбрасывалась через имеющееся в приборе выпускное отверстие и давление в рабочей жидкости пресса резко падало. Полученные данные нанесены на той же фиг. 1 (черные кружки). Хотя они укладываются в ход кривой, построенной по данным Таммана и других авторов (за исключение ветви кривой Геллера), мы не приняли это за доказательство сохранения инконгруентного характера

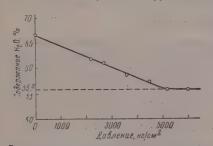
плавления во всем интервале применявшихся давлений. Этот вопрос мы сочли необходимым. выяснить путем прямых опытов на основании анализа расплавов, получающихся из глауберовой соли при высоких давлениях. Плавление соли и отбор пробы жидкой фазы производились в приборе, изображенном на фиг. 2. Основные части этого прибора — дилиндр высокого давления, выпускной вентиль с шариковым клапаном и приемная камера. Термостатирование прибора осуществлялось так же,

Фиг. 2. Прибор для исследования плавления кристаллогидратов при высоких давлениях:

I — цилиндр (сталь 2X-13); 2 — поршни (ШX-15); β — эбонитовая прокладка; 4 — резиновая прокладка; δ — вентиль; δ — игла; — приемник



жак было описано выше. Для каждого опыта давление и температура устанавливались, пеходя из предварительно найденной зависимости между ними (фиг. 1), с превышением температуры над равновесной на 0,1-0,2°, и поддерживались постоянными в течение 1 часа, чтобы в случае инконгруентного плавления, образовавшийся безводный сульфат



Фиг. 3. Содержание воды в расплаве в зависимости от давления

натрия мог осесть. После этого открывался вентиль высокого давления, причем проба раствора из верхней части камеры выбрасывалась через иглу в стеклянный приемник, где расплав мгновенно закристаллизовывался, если заданное давление было достаточно высоким. Содержание воды в отобранной пробе определялось высушиванием при 110°

Результаты показывают (фиг. 3), что содержание воды в расплаве при давления: меньших 5000 кг/см2, превышает содержа ние воды в глауберовой соли (55,9%), что свидетельствует об инконгруентном характере плавления в этой области. Однако с увеличением давления состава расплава все больше приближается к составу глауберовой соли и при давлениях, превышающих

5000 кг/см2 совпадает с ним. Очевидно, это происходит потому, что растворимость безводного сульфата натрия возрастает с увеличением давления и его концентрация в растворе достигает, наконец, предельного соотношения, отвечающего десятиводному гидрату.

выводы

1. Сконструирован прибор, позволяющий исследовать характер плавления кристаллогидратов при высоких давлениях.

2. При давлениях, превышающих 5000 кг/см², плавление глауберовой соли происходит конгруентно, в связи с увеличением растворимости безводного сульфата натрия с повышением давления.

Гидрохимический институт Академии наук СССР

Поступило 9.V.1960

- 1. G. Tamman, Z. phys. Chem. 64, 818 (1903).
- G. Tamman, Z. anorgan, und allgem. Chem. 179, 186 (1929).
 E. A. Block, Z. phys. Chem. 82, 403 (1913).
 A. Geller, Z. Kristallographie 60, 415 (1924).
 - Справочник для геологов по физическим константам, ИЛ, М., 1949, стр. 184.
- 6. П.А. Крюков, Тр. Лаборатории гидрогеологических проблем АН СССР 16, 115

Л. И. ЗАХАРКИН

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛКИЛХЛОРСИЛАНОВ ГИДРИДОМ НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ

Для восстановления алкил(арил)хлорсиланов в лабораторной практике широко-используется алюмогидрид лития. В ряде работ [1—3] были сделаны попытки применить для восстановления Si — Cl в Si — Н дешевый гидрид натрия, однако они не дали положительных результатов. В последнее время было найдено [4], что восстановление алкилхлорсиланов гидридом натрия может быть успешно проведено при пропускании паров алкилхлорсилана через суспензию тонкоизмельченного гидрида натрия при 250°. При более низкой температуре, например при 200°, реакция проходит плохо. Мы в настоящей работе нашли, что если к суспензии гидрида натрия в ароматическом углеводороде (бензол, толуол, ксилол и т. п.) добавить небольшое количество триэтилалюминия, то вос-сгановление хлорсиланов проходит легко при температуре 60—80°. Роль триэтилалюминия при этой реакции состоит в следующем. Из-за малой реакционной способности относительно хлорсиланов при этих температурах триэтилалюминий в первую очередь взаимодействует с гидридом натрия с образованием комплекса NaAl(C₂H₅)₃H, который растворим в углеводороде:

$$(C_2H_5)_3$$
 Al + NaH \rightarrow NaAl $(C_2H_5)_3$ H

Этот комплекс является восстановителем и превращает Si-Cl в Si-H по следующей cxeme:

NaAl
$$(C_2H_5)H + -Si-C1 \rightarrow -SiH + (C_2H_5)_3A1 + NaC1$$

Освобождающийся при этом триэтилалюминий реагирует с новой порцией гидрида натрия, переводя его в виде комплекса в раствор и т. д. Восстановление проводится таким образом, чтобы в реакционной смеси все время находился комплекс $NaAl(C_2H_5)_3H$. Этим способом нами были восстановлены триметилхлорсилан, диметилдихлорсилан, диэтилдихлорсилан, метилтрихлорсилан, метилбутилдихлорсилан, фенилтрихлорсилан, фенилметилдихлорсилан и ү-фенилпропилтрихлорсилан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Восстановление триметилхлорсилана. К суспензии 12 г тонкоизмельченного гидрида натрия в 60 мл толуола прибавлено 5 мл триэтилалюминия, и смесь при перемешиванни нагрета при 80° в течение 10 мин. При этой температуре постепенно прибавлено 42 г триметилхлорсилана. Образовавшийся при восстановлении триметилсилан собран в охлаждаемом приемнике. При перегонке получено 24,4 г (89% от теорет.) триметилсилана с т. кип. 6—7°.

Восстановление диметилдихлорсилана. К суспензии 10 г гидрида натрия в 60 мл толуола прибавлено 6 мл триэтилалюминия. Восстановление 20 г диметилдихлорсилана проведено аналогично предыдущему опыту. Получено 7,8 г (84% от теорет.) диметил силана с т. кип. —20 ÷ 18°.

Восстановление диэтилдихлорсилана. К суспензии 18 г гидрида натрия в 60 мл ксилола и 5 мл триэтилалюминия прибавлено 40 г диэтилдихлорсилана при 85—90°. Образовывающийся при восстановлении диэтилсилан отгонялся из реакционной массы. После перегонки получено 20,4 г (92% от теорет.) диэтилсилана с т. кип. 56—57 n^{20} 1.3924.

Восстановление метил-н.бутилдихлорсилана. К 15 г гидрида натрия в 60 мл ксилола и 6 мл триэтилалюминия постепенно прибавлено 38 г метилбутилдихлорсилана при 85—90°. После окончания восстановления продукт отогнан из реакционной колбы вместе с небольшим количеством ксилола. При перегонке на колонке получено 18,6 г (82% от теорет.) метил-н.бутилсилана с т. кип. 81—82°; n_D^{20} 1,3996; d_4^{20} 0,6992. Найдено: С 58,91; 58,94; Н 13,75; 13,70; Si 27,40; 27,28%. $C_5H_{14}Si$. Вычислено: С 58,76; Н 13,61; Si 27,42%. Восстановление метилтрихлорсилана. К 22 г гидрида натрия в 90 мл толуола и 6 мл триэтилалюминия постепенно прибавлено 25 г метилтрихлорсилана при 80—85°.

Образовавшийся при восстановлении метилсилан собран в охлаждаемую ловушку. Получено 5,4 г (72% от теорет.) метилсилана.

Восстановление фенилметилдихлорсилана. К 9 г гидрида натрия в 50 мл бензолаи 5 мл триэтилалюминия постепенно прибавлено 27 г фенилметилдихлорсилана при 70—75°. После окончания восстановления все летучие продукты отогнаны из реакционной массы (в конце в вакууме). При перегонке гв колонке получено 12,2 г (71% от теорет.) фенилметилсилана с т. кип. $46-47^{\circ}$ (20 мм); $139,5-140^{\circ}$ (760); n_D^{20} 1,5058; *d*₄²⁰ 0,8895. Найдено: С 68,61; 68,64; Н 8,24; 8,30; Si 23,21; 23,23%. С₇Н₁₀Si. Вычислено %: C 68,79; H 8,19; Si 23,01%.

Восстановление фенилтрихлорсилана. К 8 г гадрида натрия в 40 мл бензола и 5 мл триэтилалюминия при 70-75° прибавлено 15,5 г фенилтрихлорсилана. После охлаждения реакционная масса осторожно вылита в ледяную подкисленную воду. Бензольный раствор промыт водой и высушен над хлористым кальцием. При перегонке на колонке получено 5,8 г (74% от теорет.) фенилсилана с т. кип. $60-62^{\circ}$ (100 мм); n_D^{20} 1,5111;

Восстановление γ-фенилиропилтрихлорсилана. К 18 г гидрида натрия в 55 мл толуола и 6 мл триэтилалюминия постепенно прибавлено 47,5 г γ -фенилпропилтрихлорсилана при 85—90°. Затем из реакционной массы все летучие продукты отогнаны в вакууме. При перегонке в вакууме получено 23 г (82% от теорет.) γ -фенилпропилсилана с т. кип. 76,5—77° (8 мм); n 20 1,5051; d₄20 0,8790. Найдено: С 72,09; 72,04; Н 9,44; 9,48%. С₉H₁₄Si. Вычислено: С 71.94; Н 9.32%.

выводы

Алкил (и арил) хлорсиланы легко восстанавливаются гидридом натрия в среде углеводорода в присутствии небольшого количества триэтилалюминия.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

14.V.1960

A. Finholt, A. Bond, K. Wilzbach, H. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2694 (1947).
 E. Kipping, J. Short, J. Chem. Soc. 1930, 1029.
 O. Ruff, K. Albert, Ber. 38, 2222 (1905).
 A. Gilbert, G. Cooper, R. Shade, Industr. and Engng. Chem. 51, 665 (1959).

Л. И. ЗАХАРКИН и В. В. ГАВРИЛЕНКО

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАТРИЙДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙДИГИДРИДА В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ

В настоящей работе мы сообщаем о возможности использования комплексов диал-килалюминийгидридов с гидридом натрия $NaAlR_2H_2$ в качестве восстановителей различных функциональных групп в органических соединениях на примере NaAl(i-S₄H₉)₂H₂. Такие комплексы обладают значительной растворимостью в ряде органических растворителей и имеют больший восстановительный эквивалент, чем соответствующие диалкилалюминийтидриды. Натрийдиизобутилалюминийдигидрид легко получается при взаимодействии гидрида натрия с днизобутилалюминийгидридом в растворе бензола или толуола при 80—100°.

$$NaH + (i-C_4H_9)_2 AlH \rightarrow NaAl (i-C_4H_9)_2 H_2$$

Этот комплекс представляет собой кристаллическое соединение, хорошо растворимое в эфире, тетрагидрофуране, бензоле, толуоле и незначительно растворимое в петролейном эфире. На воздухе легко окисляется. Растворимость $NaAl(i-C_4H_9)_2H_2$ в неэфирных средах позволяет применять его в качестве восстановителя, где использование эфира нежелательно или невозможно.

Нами были восстановлены метилбензоат, метиловый эфир б-хлорвалериановой кислоты, бензальдегид, коричный альдегид, ацетофенон, фенилацетон и циклогексанон до соответствующих спиртов по схемам

$$R-COOR' + NaAl (i-C_4H_9)_2 H_2 \rightarrow \begin{bmatrix} RCH_2O \\ R'O \end{bmatrix} Al (i-C_4H_9)_2 \ \ \, \end{bmatrix} Na \stackrel{H_2O}{\longrightarrow} \ \, RCH_2OH$$

$$2 \text{RR'CO} + \text{NaAl} \ (\textit{i-C}_4\text{H}_9)_2 \ \text{H}_2 \ \rightarrow \ [(\text{RR'CHO})_2 \ \text{Al} \ (\textit{i-C}_4\text{H}_9)_2] \ \text{Na} \ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \ 2 \text{RR'CHOH}$$

Выходы спиртов составляют 80-95% от теорет. Восстановление бензонитрила в зависимости от условий проходит до альдегида или амина

2
$$C_6H_5CN + NaAl (i-C_4H_9)_2 H_2 \xrightarrow[H_2O]{} 2 C_6H_5CHO$$

 $C_6H_5CN + NaAl (i-C_4H_9)_2 H_2 \xrightarrow[H_2O]{} C_6H_5CH_2NH_2$

Восстановлением диметиламида каприловой кислоты дигидридом в растворе бен--зола получен с высоким выходом диметилоктиламин.

экспериментальная часть

Получение натрийдиизобутилалюминийдигидрида и восстановление при помощи его различных функциональных групп в органических соединениях проводились в инертиной атмосфере (азот) и в приборе, состоящем из четырехгорлой колбы с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром.

Получение натрийдиизобутилалюминийдигидрида. К 43,6 г гидрида натрия, суспендированного в 180 мл бензола (или толуола), в атмосфере азота добавлено 63,0 г диизобутилалюминийгидрида. Реакционная смесь при перемешивании нагрета до 80—100³ в течение 2—3 час. В образовавшуюся густую, гелеобразную массу добавлено после охлаждения 100 мл эфира, и мутный раствор оставлен на ночь. Осветленный раствор осторожно слит с осадка непрореагировавшего NaH, и растворитель отогнан в вакууме Выпавший дигидрид суспендирован в гексане, отфильтрован и высушен в вакууме. Получено 65 г (88% от теорет.) натрийдиизобутилалюминийдигидрида, идентичного с описанным ранее [1]. Натрийдиизобутилалюминийдигидрида, идентичного с опистратидрофуране, хуже — в бензоле и толуоле и плохо — в гексане,

Восстановление метилбензоата. К 8 г дигидрида в 40 мл эфира при перемешивании добавлено 5,8 г метилбензоата при кипении эфира за счет тепла реакции. Реакционная смесь прогрета еще в течение часа и осторожно вылита на лед с серной кислотой. Продукт разложения экстрагирован эфиром и высушен над Na₂SO₄. После удаления эфира получено 4,1 г бензилового спирта с т. кип. 92—93° (10 мм); n_D^{20} 1,5406; d_a^{20} 1,0444.

Восстановление метилового эфира δ -хлорвалериановой кислоты. Аналогично из 6 ϵ метилового эфира δ -хлорвалериановой кислоты и 7,6 ϵ дигидрида в 40 $m\Lambda$ эфира получено 4,2 ϵ (87% от теорет.) δ -хлорамилового спирта с т. кип. 101° (18 mM); n_L^{20} 1,4548; d_4^{20} 1,0436; найдено MR 31,86; вычислено MR 31,68. Фенилуретан имеет т. пл. 58° (из гексана). Найдено: С 60,00; 60,30; H 6,52; 6,68%. $C_{12}H_{16}NO_2Cl$. Вычислено: С 59,62; H 6,67%.

Восстановление бензальдегида. Из 10 г бензальдегида и 8,6 г дигидрида в 40 мл эфира получено 9,2 г бензилового спирта; выход 90% от теорет.

Восстановление коричного альдегида. Аналогично, из 6 ε коричного альдегида 10 мл эфира и 4,3 ε дигидрида в 30 мл эфира получено 5 ε коричного спирта (82% от теорет.), т. пл. 32°.

Восстановление ацетофеноа. Из 6,8 г ацетофенона в 10 мл эфира и 6 г дигидрида в 30 мл эфира получено 5,6 г (81% от теорет.) α -фенилэтилового спирта т. кип. 83—84° (8 мл); $n_{\rm c}^{20}$ 1,5270; $d_{\rm d}^{20}$ 0,9989. Литературные данные [2]: α -фенилэтиловый спирт; т. кип. 90° (15 мм); $n_{\rm c}^{15}$ 1,526; $d_{\rm d}^{15}$ 1,008.

Восстановление фенилацетона. Из 10 г фенилацетона в 10 мл эфира и 7,6 г дигидрида в 40 мл эфира получено 9 г (90% от теорет.) 1-фенилпропан-2-ола с т. кип. 103° (12 мм); n_D^{20} 1,5226; d_4^{20} 0,981. Литературные данные [3]: 1-фенилпропан-2-ол,

т. кип. $101-402^\circ$ (11 мм); $n_D^{14,5}1,5243$; $d_4^{14,5}0,9988$. Восстановление циклогексанона. Из 5,5 г циклогексанона в 10 мл эфира и 5,4 дигидрида в 27 мл эфира получено 4,6 г (82% от теорет.) циклогексанола, т. кип. $63-64^\circ$ (13 мм); $n_D^{23}1,4636$; $d_4^{20}0,9618$.

Восстановление бензонитрила до амина. 3,7 ε бензонитрила в 10 мл эфира доб ε в лено к эфирному раствору 7,5 ε дигидрида в 75 мл эфира, и содержимое колбы прогрето 4 часа при кипении эфира. Продукт реакции разложен 10%-ным раствором $H_2\mathrm{SO}_4$ - Кислый водный раствор промыт эфиром и обработан щелочью (NaOH) до растворения гидроокиси алюминия. Выделившийся амин экстратирован эфиром и высушен над поташом. Получено после отгонки эфира 3,4 ε (81% от теорет.) бензиламина с т. кип. 96° (14 мм); n_D^{20} 1,5448; d_4^{20} 0,9831. Литературные данные для бензиламина [4]: т. кип. 90° (12 мм); $n_D^{19,5}$ 1,54406; $d_4^{19,5}$ 0,9827.

Восстановление бензонитрила до альдегида. К 5 ε бензонитрила в 10 мл эфира прибавлено 4,4 ε дигидрида в 30 мл эфира, и смесь прогрета при кипении эфира один час. После обычной обработки выделено 4,1 ε бензальдегида (80% от теорет.), т. кип. 75—76° (18 мм); $n_D^{20}1,5445$; $d_A^{20}1,0526$; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 237°.

Восстановление диметиламида каприловой кислоты. З г диметиламида каприловой кислоты в 10 мл бензола прибавлено к 3,3 г дигидрида в 30 мл бензола. Температура за счет тепла реакции поднялась до 70° и поддерживалась при кипении бензола еще в течение одного часа. Реакционная смесь разложена 10% $\rm H_2SO_4$. Кислый водный раствор обработан щелочью (NaOH), и выделившийся амин экстрагирован эфиром. Получено после удаления эфира 2,3 г диметилоктиламина. Выход 83,5% от теорет., т. кип. $75-76^\circ$ (10 мм); $n_D^{30}1,4264$; $d_0^{24}0,7688$; найдено MR 52,46; вычислено MR 52,32; пикрат, т. пл. 64° .

Литературные данные [5]: пикрат диметилоктиламина, т. пл. 62-65°.

выводы

Натрийдиизобутилалюминийдигидрид может быть применен для восстановления различных функциональных групп в органических соединениях. При этом используются оба эквивалента водорода комплекса.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 14.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

H. E. Podall, H. E. Petree, J. R. Zietz, J. Organ. Chem. 24, 1222 (1959).
 G. Vavon, Anal. Chim. (9), 1, 184; Compt. rend. 155, 287.
 K. Auwers, O. Jordan, Biochem. Z. 144, 41.
 J. W. Brühl, Z. phys. Chem. 16, 216.
 V. Braun, Liebigs Ann. Chem. 382, 25 (1911).

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. К. КОЗМИНСКАЯ

СИНТЕЗ В-ТРИАЛКИЛБОРАЗОЛОВ ИЗ ЭФИРОВ АЛКИЛТИОБОРНЫХ КИСЛОТ

Недавно нами было найдено, что при действии аммиака на ди-н.бутиловый эфир изоамилтиоборной кислоты с высоким выходом получается В-тринзоамилборазол [1]. Дальнейшее исследование показало, что в реакцию с аммиаком вступают также и н.бутиловые эфиры других алкилтноборных кислот. Реакция протекает при комнатной температуре и приводит к получению В-триалкилборазолов (I) с выходом 80—86%

$$3RB (SC_4H_{g}-n)_2 + 3NH_3 \rightarrow \begin{array}{c} R \\ B \\ NH \\ RB \\ N \\ H \end{array} + 6 n-C_4H_9SH$$

$$R - i - C_3H_7$$
, $n - C_3H_7$, $n - C_4H_9$.

Механизм реакции сводится к образованию на первой стадии аминотиоэфира (II)

$$\begin{array}{c} {\rm RB}\,({\rm SC_4H_9\text{-}}n)_2 + {\rm NH_3} \, \rightarrow \, {\rm RB} {\displaystyle \mathop{\backslash} {\rm SC_4H_9\text{-}}n \atop {\rm NH_2}} \, + \text{n-C_4H_9$SH,} \\ \\ ({\rm II}) \end{array}$$

который затем, по-видимому, конденсируется в боразол по следующей схеме:

$$2RB \stackrel{SC_4H_{\theta^*}n}{\underset{NH_2}{\longrightarrow}} \xrightarrow{R} B-NH-B \stackrel{R}{\underset{SC_4H_{\theta^*}n}{\longrightarrow}} \xrightarrow{RBSC_4H_{\omega}(NH_{\theta^*})} \xrightarrow{RBSC_4H_{\omega}(NH_{\phi^*})} \xrightarrow{RBSC_4H_{\omega}(NH_{\phi^*})}$$

Исходные ди-н.бутиловые эфиры н.пропил и н.бутилтиоборных кислот были синтезированы действием н.бутилмеркаптана на соответствующие алкилбордибромиды [1]. Ди-н.бутиловый эфир изопропилтиоборной кислоты был получен нами впервые также действием н.бутилмеркаптана на изопропилбордибромид, синтезированный из ангидрида изопропилборной кислоты и трехбромистого бора по ранее описанному методу [2]. В-триалкильные производные боразола — В-триметилборазол [3] и В-триэтилборазол [1] — получались ранее нагреванием в автоклаве соответствующих бортриалкилов с аммиаком при 330—450°,

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции с борорганическими соединениями производились в атмосфере сухого

Изопропилбордибромид. Из 16 г ангидрида изопропилборной кислоты и 38,2 г трехбромистого брома по ранее описанному методу [2] было получено 28,5 г (58,3%) изопропил-бордибромида с т. кип. 109—113°. После повторной перегонки вещество имело т. кип. 112—113°, d_4^{20} , 624; n_D^{20} 1,4676. Найдено: В 5,05; 4,99; Вг 73,71; 73,63%. С₃H₇ВВг₂. Вычислено: В 5,07; Вт 74,78%.

Ди-н.бутиловый эфир изопропилтиоборной кислоты. После 12-часового кипячения с обратным холодильником смеси 21,8 г изопропилбордибромида и 23,4 г и.бутилмеркаптана было получено 18,42 г (78%) ди-н. бутилового эфира изопропилтиоборной кислоты

с т. кип. 128,5—129° (7 мм); d_{A}^{20} 0,9079; n_{D}^{20} 1,4940.

Найдено: С 56,99; 57,03; Н 10,58; 10,73%. С₁₁Н₂₅ВS₂. Вычислено: С 56,88; Н 10,85%, В-триизопропилборазол. В ди-н.бутиловый эфир изопропилтиоборной кислоты (17 г) при комнатной температуре в течение 40 мин. пропускался ток сухого аммиака. Наблюдалось небольшое разогревание реакционной смеси. После отгонки в вакууме н.бутилмеркаптана (11,65 г) и перегонки остатка было получено 4,12 г (82,4%) В-триизопропилборазола с т. кип. 87,5—88° (7 мм); $d_4^{20}0,8453;$ $n_D^{20}1,4478.$ Найдено: С 52,42; 52,49; Н 11,55; 11,75; В 15,61; 15,54. $C_9 H_{24} B_3 N_3$. Вычислено: С 52,27; Н 11,70; В 15,70%.

В-три-н. пропилборазол. В аналогичных условиях из 14,5 ε ди-н. бутилового эфира н. пропилтиоборной кислоты было получено 3,7 $\varepsilon(86\%)$ три-н. пропилборазола с т. кип. $106,5^\circ$; (6 мм); $d_4^{20}0,8493;$ $n_D^{20}1,4500.$ Найдено: С 52,41; 52,34; Н 11,74; 11,84; В 15,59; 15,20%. С₈Н₂₄В₃N₃. Вычислено: С 52,27; Н 11,70; В 15,70%. В опыте получено 9,5 г н.бутил-

меркаптана.

В-три-н.бутилборазол. При пропускании в течение 40 мин. сухого аммиака через 14,8 г ди-н.бутилового эфира н.бутилтиоборной кислоты было получено 8,3 г н.бутилмеркаптана и $4,0 \ \epsilon(80,3\%)$ В-три-н. бутилборазола с т. кип. $135,5^{\circ}(4 \ \text{мм}); \ d_{\star}^{20}0,8506; \ n_{D}^{20}1,4540$. Найдено: С 57,89; 57,80; Н 11,91; 11,93; В 13,35; 13,14%. $C_{12}H_{30}B_3N_3$. Вычислено C 57,91; H 12,14; B 13,05%.

выводы

При действии аммиака на эфиры алкилтиоборных кислот гладко получаются В-триалкилборазолы.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 16.V.1960

1. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, В. А. Дорохов и Н. С. Федотов, Докл. АН СССР 127, 1023 (1959).
2. Б. М. Михайлови Т. К. Козминская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1866.
3. Е. Wiberg, K. Hertwig, A. Bolz, Z. anorgan. chem. 256, 177 (1948).
4. А. Ф. Жигач, Е. Б. Казакова и Е. С. Кронгауз, Докл. АН СССР 111, 1029

В. И. ИВАНОВ, И. Н. ЕРМОЛЕНКО, С. С. ГУСЕВ, Н. Я. ЛЕНШИНА и В. С. ИВАНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАЛЬДЕГИДЦЕЛЛЮЛОЗ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ

Действием перйодата натрия на целлюлозу получают диальдегидцеллюлозу [1], включающую структуру [1].

Было показано [2], что в спектрах поглощения диальдегидцеллюлоз отсутствует полоса в области 5,8 μ , характерная для связи C=O, откуда следует, что свободные альдегидные группы в структуре (1) отсутствуют. В связи с этим в литературе [2—6] было высказано предположение, что альдегидные группы в полиальдегидах находятся в связанном состоянии в виде структур (II), (III), (IV), (V) и (VI).

Как видно из рассмотрения структур (III), (IV) и (VI), состояние альдегидных групп в них различно. Это подтверждается неодинаковой скоростью окисления альдегидных групп в положении 2 и 3 хлоритом натрия [7], а также их способностью реагировать только с одним молем фенилгидразина [8]. В изученных спектрах диальдегидцельного мы наблюдали поглощение в области $11~\mu~(910~cm^{-1})$ [9]. Интенсивность этого поглощения увеличивалась при окислении целлюлозы перйодатом натрия в условиях получения диальдегидцеллюлоз и уменьшалась по мере окисления этих групп хлоритом натрия. Соответственно этому эффекту появляется и увеличивает свою интенсивность полоса C=0 при $5.8~\mu~(1740~cm^{-1})$, относящаяся κ возникающим карбоксильным группам.

Как нами было показано в этой же работе, поглощение в области 11 μ не относится к карбоксильным группам: спектры дикарбоксилцеллюлоз имеют в этой области полосы поглощения значительно меньшей интенсивности, чем спектры диальдегидцеллюлоз, а монокарбоксицеллюлоза в рассматриваемой области вообще не поглощает. Эти данные позволили заключить, что полоса поглощения при 11 μ относится к сязанным альдегидным группам и интенсивность ее увеличивается с накоплением альдегидных групп при окислении целлюлозы перйодатом натрия. Отсутствие полосы при 11 μ в спектрах поглощения низкомолекулярных модельных соединений, как хлор-

альгидрат CCl₃—CH , позволило нам предположить, что поглощение диальдегидцел-

люлозой в этой области не относится к полностью гидратированным альдегидам [9, 10], а возможно обусловлено симметричным валентным колебанием гемиацетальной

DERBE E DOSTONY DEFIATE SOMES BEPORTBOS DIENY III. DIED ET OTNETOT. FOR DOTTOMES ENS BOSSECTO I DICENSESSAT FIL NETENSPELENDE TOUGESEEN FAN 1.1. . I. E. N. B. DEFEN PROCES TOUROUSELEN FOR CASIMETISERANIE DOTTOM E ADERTIAL DERLOCHMENDE DIVING DEF BREN C OTDERESENNE DYSKIEDSROUENNAME TOUROURE E EL MANTBELEEN ZURGERREN.

SKCHEPEMENTALIBRAR RACTL

Исплетование была проведены на предерител двильнеты; двигробеля в толяваборожделичное различной степань различения [18—15] вы дрентрофотоматие [64-13]



57

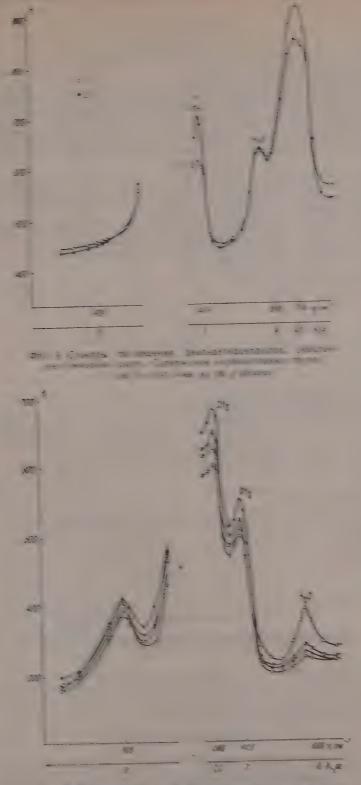
NO IDECADESCENDAY RIMS METORY [16]. Ha just 1 indexelent offerth considering includes intermediate 1 just cashed introduced by the besides of a day of a such enter introduced by a predictable of the fact included by the law year of the Albert to include the includent of the law of the such a label theretay the true of the section of the law of the of December with the resultance of I leaded the law of the law are such that the section of the law of the law

Ger i Trestia firm.



Смг 1 Спектры положения динцибрительного Соличения вые наробрабальных пруме.

 $I = 0.120; \ 2 = 0.000; \ 3 = 0.225; \ 4 = 0.230 \ a and had 100 a objective$



THE SECOND CONTRACT SECOND SEC

тенсивности полосы при 11 μ и заметное увеличение — при 5,8 μ . Окисление же этих диальдегидцеллюлоз окислами азота сопровождается практически полным исчезновени-

ем полосы поглощения при 11 µ (фиг 3).

Спектры поглощения продуктов взаимодействия диальдегидцеллюлоз с метаноло-вым раствором НСІ при 70° (фиг. 4) также показывают значительное падение интенсивности полосы при 11 µ с одновременным увеличением полосы поглощения, характеркой для групп СН3. Эти результаты находятся в соответствии с литературными данными [17]. Вышеприведенные данные свидетельствуют о том, что полоса поглощения при 11 и обусловлена альдегидными группами в связанном состоянии и изменяется в результате химических превращений этих групп в продессе окисления и метилирования.

выводы

1. Диальдегидцеллюлоза не поглощает в характерной для групп С = О области при 5,8 µ, что подтверждает измененное состояние альдегидных групп в этих препаратах.

2. Интенсивность поглощения при 11 µ растет с ростом числа окисленных до аль-

дегидов глюкозных звеньев молекулы целлюлозы.

3. Интенсивность поглощения при 11 µ уменьшается с исчезновением альдегидных групп благодаря окислению последних до карбоксильных или в результате обработки диальдегидцеллюлоз в условиях метилирования гемгидроксилов.

4. Отмеченные факты позволяют отнести полосу поглощения при 11 и к симмет-

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

ричным колебаниям полуацетальной связи.

Поступило 19.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Hudson, E. L. Jackson, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2049 (1937).
2. J. W. Rowen, F. H. Forziati, R. E. Reeves, J. Amer. Soc. 73, 4484 (1951).
3. J. H. Mitchel, C. B. Purves, J. Amer. Chem. Soc. 64, 585 (1942).
4. R. D. Guthree, J. Hoveyman, Chem. Ind. 13, 388 (1958).
5. T. P. Nevell, Chem. Ind. 13, 389 (1958).

6. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, А.Г.Яшунская и М.Г.Трейвас,

Ж. прикл. химии 22, 857 (1949).
 W. K. Wilson, A. A. Padgett, Tappi 38, 292 (1955).
 V. C. Barray, J. E. McCormick, P. W. D. Mitchell, J. Chem. Soc. 1954, 3692.
 И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 249.
 Р. Г. Жбанков, Олтика и спектроскопия 4, 318 (1958).
 М. В. Т. О'Сопрот Б. Е. Duppe, D. Mitchem. Toyl Doc. L. 22, 202 (1959).

M. R. T. O'Connor, E. F. Dupre, D. Mitcham, Text. Res. J. 28, 382 (1958). 12. F. H. Forziati, J. W. Rowen, E. R. Player, J. Res. Nat. Bur. Stand. 46, 288

13. J. I. Goldstein, J. Hamilton, R. Montgomery, F. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 6471 (1957). 14. G.F. Davidson, T.P. Nevell, J. Text. Inst. **46**, T407 (1955).

- 15. В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова, Докл. АН СССР 129, 325
- (1959). 16. Р.Г.Жбанков и И.Н.Ермоленко, Изв. АН БССР, серия техн. н., № 1, 15

17. J. I. Goldstein, F. Smith, Chem. Ind. 2, 40 (1958).

С. Г. ЭНТЕЛИС, Г. В. КОРОВИНА и Н. М. ЧИРКОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОДЫ В СИСТЕМЕ $H_2O - H_2SO_4 - i - C_3H_7OH$

Парциальная упругость пара воды над спирто-водными растворами кислот не измерялась. Имеющиеся в литературе данные [1] относятся к общему давлению над системой $H_2O-H_2SO_4-i$ - C_3H_7OH . Между тем эта величина является важной характеристикой термодинамического состояния воды в растворе. Знание упругости пара воды над системой позволяет вычислить ее активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами были измерены парциальные упругости пара воды и спирта над растворами изопропилового спирта в 68,06%-ной H_2SO_4 при 30,40 и 50° . Методика эксперимента заключалась в следующем. В реакционную колбу объемом 500 cm^3 вводилась кислота нужной концентрации. Из системы откачивался воздух, и устанавливалась определен-

Таблица

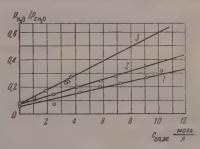
Значения активности воды в системе H ₂ O-H ₂ SO ₄ - <i>i</i> -C ₂ H ₂ OH- <i>i</i> -C ₂ H ₂ SO ₄ H	
(исходная концентрация H_2SO_4 $c_{H_2SO_4}$ =68,06% H_2SO_4)	

$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Темпера- тура °С	c* _{H2} SO ₄	с* Н ₂ SO ₄ М/л	* с _{алк} М/л	с _{сп.ж.} М/л	^С СН ₂ ф*·10 ⁴ М/л	р _{Н2} О мм рт. ст.	p/p _{sH2} O	a _{H₂} O
30	50 50 50 50 50 40 40 40 40 30 30 30 30 30	66,82 65,42 63,20 63,60 63,10 68,06 64,10 61,8T 59,1 57,40 68,06 63,40 60,50 58,30 55,73 53,80	10,747 10,44 9,93 9,99 9,91 11,01 10,133 9,578 8,982 8,61 11,01 9,962 9,296 8,796 8,796 8,789	0,263 0,570 1,080 1,020 1,100 0,000 0,877 1,432 2,028 2,400 0,000 1,048 1,714 2,722 3,120	1,035 1,900 3,326 3,522 3,66 0,000 2,456 4,043 5,780 6,867 0,000 2,518 4,285 5,754 7,186 9,100	0,255 0,879 0,949 1,037 1,916 0,000 0,248 1,705 2,832 3,668 0,000 0,445 0,668 2,260 3,674 5,393	10,90 15,97 21,9 22,14 25,24 3,8 8,21 10,99 13,60 15,20 2,45 5,37 6,87 7,46 8,77	0,1176 0,1725 0,2367 0,2392 0,2727 0,0687 0,1484 0,1986 0,2458 0,2747 0.0609 0,0746 0,1635 0,2081 0,2273 0,2672	6,528 9,575 13,139 13,278 15,137 3,813 8,237 11,024 13,644 15,248 3,380 4,141 9,076 11,551 12,617 14,832

^{*} Равновесные концентрации компонентов смеси.

ная упругость пара воды, соответствующая концентрации взятой кислоты. Реакционная колба термостатировалась, жидкость в ней перемешивалась магнитной мешалкой. Далее при помощи ударного устройства под слоем кислоты разбивалась ампула со спиртом. Спустя некоторое время, необходимое для достижения равновесия в реакции между кис-

лотой и спиртом, реакционная колба соединялась с большим объемом (11374,26 см³), и по масляному манометру велось наблюдение за изменением давления в системе. После достижения равновесия между жидкостью и газовой фазой, о котором судили по прекращению изменения давления в системе, большой объем отъединялся от реакционной колбы. Находящаяся в большом объеме смесь паров Н2О и і-С3Н2ОН вымораживалась в ловушку и анализировалась на содержание спирта. Жидкая фаза, в свою очередь, анализировалась на спирт и алкилкислоту. Анализ на алкилкислоту проводился ацидометрически [2], спирт определялся методом окислительного титрования [3]. В таблице приведены результаты опытов по определению упругости пара воды в изучаемой системе.



Фиг. 1. График для вычисления параметров m и n уравнения (2): $1-30^{\circ}; 2-40^{\circ}; 3-50^{\circ}$

Из таблицы видно, что упругость пара воды возрастает с ростом концентрации спирта, что говорит о росте активности воды в системе. Значения активности воды рассчитанные по уравнению

$$a_{\rm H_2O} = 55,51 \frac{p_{\rm H_2O}}{p_{\rm s \, H_2O}},$$
 (1)

где $ho_{
m H_2O}$ и $ho_{
m SH_2O}$ — упругости пара воды над раствором и над чистой водой при той же температуре соответственно представлены в последнем столбце таблицы. Полученные данные хорошо описываются простой эмпирической зависимостью следующего вида:

$$a_{\rm H_2O} = 55.51 \, m \, (c_{\rm cn.x} + n)$$
 (2)

Параметры m и n уравнення (2) были вычислены при помощи графика в координатах $\rho_{\rm H_2O}/\rho_{\rm SH_2H}-c_{\rm cn.m}$ (фиг. 1). $30^{\rm S}$ $m=2,19\cdot 10^{-2}$ n/M; n=2,783 M/n, $40^{\rm S}\cdot m=2,98\cdot 10^{-2}$ n/MM; n=2.307 M/Λ , 50° $m=5.42 \cdot 10^{-2}$ Λ/M ; n=1.435 M/Λ .

Рост активности воды в системе с ростом кондентрации спирта связан, по-видимому, с разрушением больших комплексов молекул воды, образованных за счет во-дородных связей [4--6]. В результате добавления спирта число свободных молекуд воды увеличивается, что ведет к повышению активности воды.

выводы

1. Измерены парциальные упругости пара воды и спирта над растворами изопропилового спирта в 68%-ной $H_2\mathrm{SO}_4$ при 30, 40 и 50°.

2. Дана эмпирическая формула для вычисления активности воды в растворах i-C₈H₇OH в 68%-ной H₂SO₄ при 30, 40 и 50°.

Институт химической физики Академии наук СССР

Поступило 23.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. D. Crockford, W. Bailey, J. E. Laud, J. Alabama Acad. Sci. 21, 2, 12 (1952). 2. R. Robey, Industr. and Engng. Chem. 33, 1077 (1941); R. W. Schrage, E. H. A mick, Industr. and Engng. Chem. 42, 2550 (1950). 3. H. A. Cassar, Chem. Zbl. 1927, II, 2772. 4. R. G. Bates, G. Schwarzenbach, Helv. chim. acta, 38, 3, 699 (1955). 5. E. A. Braude, E. S. Stern, J. Chem. Soc. 1948, 70, 1976; Nature, 161, 169 (1948). 6. С. Г. Энгелис, Г. В. Эпплен Н. М. Чирков, Докл. АН СССР 130, 826 (1960).

А. В. САВИЦКИЙ и Я. К. СЫРКИН

РАВНОВЕСНЫЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ФЕРРОЦЕНА И РУТЕНОЦЕНА ЙОДОМ

С целью определения термодинамических характеристик (ΔF , ΔH и ΔS) реакций окисления ферроцена [1] и рутеноцена йодом в настоящей работе изучены спектры поглощения тройных систем $Fc-J_2-C_6H_6$ и $Rc-J_2-C_6H_6*$ в области 350-420 mµ. По мнению некоторых авторов [2], рутеноцен должен обладать повышенной устойчивостью к окислению. Однако результаты полярографического исследования [3] противоречат этому предположению, так как реакции Fc+Rc=Fc+Rc=B 90%-ном спирте имеет отрицательное значение ΔF , равное -1.5 ккал M^{-1} .

экспериментальная часть

В опытах применялись возогнанный обытным способом йод и очищенные вакуумной возгонкой ферроцен и рутеноцен. Бензол для опытов многократно вымораживался и перегонялся. Измерения производились на приборах СФ4 и частично на СФ2М при разных температурах в стеклянной термостатированной кювете (d=4.33 см). Оба при-

бора дали совпадающие результаты.

Система Fc-J2-C6H6 исследовалась уже ранее [4] Брендом и Снедденом в аналогичных условиях. Экспериментальные данные были интерпретированы в предположении. что единственным продуктом реакции является FcJ₃. Было также установлено, что при смещении гексановых растворов ферроцена и йодя образуется кристаллический FeJ5. Это дает нам основание предположить возможность существования FcJ5 и в бензольэто дает нам основание предположить возможность существоватия геод и в основания оптической плотности D пом растворе. В настоящей работе определялись отключения оптической плотности D от аддитивного значения D_0 при разных длинах воля. На фиг. 1 приводятся полученные на основании этих данных кривые, а также спектр поглощения (CH_3) ${}_3C_6H_5NJ_3$ в качестве эталона оптической плотности иона трийодида. Известно, что спектр последнего мало зависит как от растворителя [5], так и от катиона, с которым он образует ненную пару.

Для случая равновесия в реакциях

$$Fc + \frac{3}{2}J_2 = FcJ_3$$
 (1

$$Fc + \frac{5}{2}J_2 = FcJ_5$$

зависимость $D{-}D_0$ от [Fc] и [J2] должна иметь следующий вид:

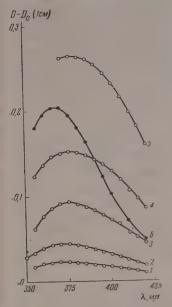
$$(D - D_0) [Fc]^{-1} [J_2]^{-3/2} = \Delta \varepsilon_{FcJ_0} K_1 + \Delta \varepsilon_{FcJ_0} K_2 [J_2],$$

где D — оптическая плотность раствора при равновесии,

$$D_0 = \varepsilon_{\text{Fc}} [\text{Fc}]_0 + \varepsilon J_2 [J_2]_0, \ \Delta \varepsilon_{\text{FcJ}_3} = \varepsilon_{\text{FcJ}_3} - \varepsilon_{\text{Fc}} - \frac{3}{2} \varepsilon_{\text{J}_2},$$

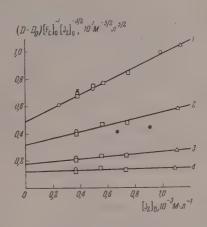
^{*} В статье введены условные обозначения: Fc-(C₅H₅)₂Fé, Rc--(C₅H₅)₂Ru и Мс-ишиклопентадиенилметалл (C₅H₅)₂Me.

 $\Delta \varepsilon_{{
m FcJ}_5} = \varepsilon_{{
m FcJ}_5} + \varepsilon_{{
m Fc}} - {}^5/{}_2 \varepsilon_{{
m J}_2}; \ K_1$ и K_2 — кочстанты равновесия, ε — молярные коэффициенты погашения. В этом уравнении концентрации [Fc] и [J $_2$] могут быть заменены начальными, так как концентрация продукта реакции в условиях опыта очень мала [4].



Фиг. 1. Система ферроцен — йод — бензол при 7,5°, концентрации в 10^{-3} $M \cdot A_i^{-1}$: $I - [J_2]_0 = 0,38$; $[Fc]_0 = 0,44$; $2 - [J_2]_0 = 0,88$; $[Fc]_0 = 0,88$; $3 - [J_0]_2 = 0,56$; $[Fc]_0 = 0,88$; $4 - [J_2]_0 = 0,78$; $[Fc]_0 = 0,88$; $5 - [J_2] = 1,112$; $[Fc]_0 = 0,68$; $6 - (CH_3)_3C_6H_5NJ_3$ в бензоле при 18° $(7,4 \cdot 10^{-6}$ $M \cdot A^{-1})$

Кроме того, можно принять $\Delta_{\mathrm{FeJ}_3}=\varepsilon_{\mathrm{FeJ}_3}$ и $\Delta\varepsilon_{\mathrm{FeJ}_3}=\varepsilon_{\mathrm{FeJ}_3}$ из-за малых значений $\varepsilon_{\mathrm{Fe}}$ и $\varepsilon_{\mathrm{J}_4}$ в исследуемом интервале длин волн. Опыт показывает (фиг. 2), что существует линейная зависимость $(D-D_0)$ [Fc] $^{-1}_0$ [J_2] $^{-3/2}_0=a+b$ [J_2] , где a и b — эмпирические



Фиг. 2. Система ферроцен — йод — бензол: $\begin{array}{llll} 1-7.5^\circ; & 2-15.0^\circ; & 3-25.0^\circ; & 4-35.0^\circ; \\ \text{Fc}]_0 & \text{B} & 10^{-3} & M \cdot .e^{-1}, & 0.24 & (\text{x}); & 0.44 & (\text{O}) & \vdots \\ 0.86 & (\triangle); & 0.88 & (\square); & — литературные данные [4] при 20 <math>\pm 2^\circ \end{array}$

константы. Зависимость аналогичного характера наблюдается и в системе $\mathrm{Rc-J_2-C_0H_6}$ (фиг. 3). Если предположение о протекании реакций (1) и (2) соответствует действительности, то $a=\varepsilon_{\mathrm{FcJ_3}}\,K_1$ и $b=\varepsilon_{\mathrm{FcJ_5}}\,K_2$. Отсюда следует, что зависимости a и b от λ припостоянной температуре должны определяться величинами $\varepsilon_{\mathrm{FcJ_5}}$ и $\varepsilon_{\mathrm{FcJ_5}}$. Сравнение этих зависимостей со спектрами поглощения (CH₃)₃C₃H₅NJ₃ и (CH₃)₃C₆H₅NJ₅ (фиг. 4) подтверждает предположение об образовании FcJ₃ и FcJ₅.

Константы равновесия при различных температурах были найдены из соответствующих значений констант a и b. При этом коэффициенты погашения три- и пентайодидов

Таблица 1 г

Значения констант равновесия для реакций: $Mc+^{3}/_{2}$ $J_{2}=McJ_{3}$ (K_{1}) и $Mc+^{5}/_{2}$ $J_{2}=McJ_{5}$ (K_{2})

Темпера- тура, °С	$K_1, M^ (Mc=Fc)$			$\frac{\int_{-\delta/2.\Lambda^{\delta/2}}^{-\delta/2.\Lambda^{\delta/2}}}{\left(\text{Mc}=\text{Rc}\right)}$
7,5 15,0 20,0 25,0 35,0	201 132 97 70,5 41	373 185 450 404 63	12,9 6,3 3,7 2,75 1,18	82 39 19 11,6 3,4

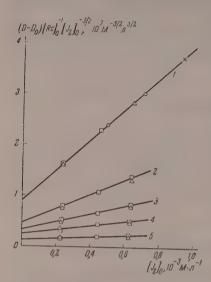
Таблица 2

Термодинамические данные для реакций в стандартных условиях (25°)

Реа к ция	Δ <i>F</i> κκα <i>λ</i> · <i>M</i> -1	∆Н ккал· М-1	ДЅ энтр. ед.
Fc+ $^{3}/_{2}$ J ₂ =FcJ ₃ Rc+ $^{3}/_{2}$ J ₂ =RcJ ₃ Fc+ $^{5}/_{2}$ J ₂ =FcJ ₅ Rc+ $^{5}/_{2}$ J ₂ =RcJ ₅ FcJ ₃ +J ₂ =FcJ ₅ RcJ ₅ +J ₂ =RcJ ₅	$ \begin{array}{r} -2,52 \\ -2,75 \\ -6,05 \\ -6,90 \\ -3,53 \\ -4,15 \end{array} $	$ \begin{vmatrix} -10 \\ -11,5 \\ -15 \\ -19 \\ -5 \\ -7,5 \end{vmatrix} $	-25 -30 -30 -41 - 5 -11

принимались равными $\varepsilon_{(CH_3)_3C_4H_3NJ_3}$ и $\varepsilon_{(CH_3)_3C_4H_4NJ_5}$. Значения K_1 и K_2 приводятся в табл. 1; значения ΔF , ΔH и ΔS — в табл. 2.

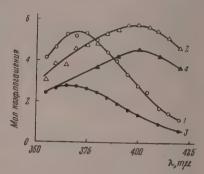
Нами было установлено, что равновесие окисления ферроцена йодом в бензоле устанавливается за ~ 1 час при 7,5° и концентрациях реагентов $5\cdot 10^{-4}~M\cdot x^{-1}$. Рутеноцен



Фиг. 3. Система рутеноцен — йод -

1 — 7,5°; 2 — 15,0°; 3 — 20,0°; 4 — 25,0°; 5 — 35,0°; [Fc] в 10−3 $M \cdot A$ −1; 0,09 (x); 0,23 (○) 0,35 (△); 1,15 (□)

в аналогичных условиях окисляется практически мгновенно. Можно предположить, что наиболее медленной стадией реакции является перенос электрона $Mc+J_2=McJ+J$ или $Mc+2J_2=McJ_3+J$. Наблюдаемые различия в скоростях окисления ферроцена и рутеноцена находят объяснение, если считать. что энергия активации определяется величиной $\Delta \dot{H}$ переноса электрона. Это значение



Фиг. 4. Система ферроцен - йод бензол при 7,5°:

— а в 10 6 $M^{-5/2}\Lambda^{5/2}$; 2 — в в 10 9 ; $M^{-7/2}\Lambda^{7/2}$; — $\epsilon_{\rm (CH)_{3}C_{6}H_{5}}$ NJ $_{6}$ в 4 — $\epsilon_{\rm (CH_{3)_{5}C_{6}H_{5}}}$ NJ $_{6}$ в 10 $^{-4}$ M^{-1} Λ . см $^{-1}$ в бензоле при 18 $^{\circ}$

для процесса $Mc+2J_2=McJ_3+J$ можно найти как сумму ΔH реакций $Mc+^3/_2J_2=McJ_3$ и $^1/_2J_2=J$. Расчет показывает, что перенос электрона слабо эндотермичен и что в случае рутеноцена величина ΔH на 1,5 ккал · M^{-1} меньше, чем в случае ферроцена.

На основании данных табл. 2 можно определить значение ΔH для реакции $\mathrm{Rc}+$ $+\text{FcJ}_3=\text{RcJ}_3+\text{Fc}$ в бензоле, которое в этом случае составляет -1.5 ккал M^{-1} . Сравнительно небольшая величина ΔH указывает на близкие значения потенциалов ионизации ферроцена и рутеноцена. Это обстоятельство позволяет предположить, что позащи ферроцена и ругеноцена. Это обстоятельство позволяет предположить, что потенциал ионизации ругеноцена близок к 7 eV, используя известное значение потенциала ионизации ферроцена равное 7, 05 eV [6]. Рутепоцен термодинамически устойчивее ферроцена. Известно [7], что теплоты образования по реакции $Me_{(1)} + 2C_2H_{5(r)} = 0$ $=Me(C_2H_5)_{2(r)}$, рассчитанные из термохимических данных, равны, соответственно, 147 (Me=Fe) и 187 (Me=Ru) *ккал* · *M*⁻¹. О более прочной связи металла с кольцом в молекуле рутеноцена свидетельствует исследование ИК-спектра обоих соединений [8]. На основании этих данных и близких значений потенциалов ионизации можно сделать вывод о том, что катион рутенициния термодинамически устойчивее катиона феррициния.

выводы

Измерены термодинамические характеристяхи (ΔF , ΔH и ΔS) реакций образования: три- и пентайодидов феррициния и рутенициния. Институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило 25.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

- IMIEPATYPA

 1. А.В. Савицкий и Я.К. Сыркин, Докл. АН СССР 120, 119 (1958).

 2. М. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, J. Amer. Chem. Soc. 82, 76 (1960).

 3. J. A. Page, G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc. 74, 6149 (1952).

 4. J. C. D. Brand, W. Snedden, Trans. Faraday Soc. 53, 894 (1957).

 5. A. I. Popov, R. F. Swensen, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3724 (1955).

 6. L. Friedman, A. P. Irsa, G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3691 (1955).

 7. E. O. Fischer, H. Grubert, Chem. Ber. 92, 2302 (1959).

 8. E. R. Lippincot, R. D. Nelson, Spectrochim acta 10, 307 (1958).

Н. Н. СУВОРОВ. Л. В. СОКОЛОВА и Н В. МАКАРОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛМАГНИЙИОДИДА С КЕТООКИСЯМИ СТЕРОИДОВ

 16α -Метил- 9α -фтор- Δ^1 -дегидрокортизол («дексаметазон») является в настоящее время наиболее активным аналогом кортизона [1, 3]. По литературным данным, соответствующее 16β-метилпроизводное обладает аналогичной активностью [2]. В ходе наших работ по синтезу этих соединений мы изучили взаимодействие метилмагниййодида с 3-ацетатом 20-кеталя $16\alpha,17\alpha$ -оксидо- Δ^5 -прегненол- 3β -она-20 (I). При нагревании последнего в бензоле до 88--90° с эфиратом CH₃MgJ образуется маслообразный продукт, при омылении которого с последующим ацетилированием были выделены 2 вещества: моноащетат (II), т. пл. 150—152 и диацетат (III), т. пл. 214—216°. Моноацетат (II) при омылении дал (IV), т. пл. 238—240°. Для доказательства строения вещества (IV), которому на основании элементарного анализа, ИК-спектра и общих соображений по стереохимии раскрытия α-окисного кольца в стероидах было приписано строение 16β-метил- Δ^5 -прегнендиол- 3β , 17α -она-20, оно было прогидрировано с паладиевым катализатором в соответствующее производное аллопрегнана (V). Сравнение молекулярного вращения (V) M=-82.93 с молекулярным вращением известного 16α -эпимера [3] M=+41.46 говорило в пользу 16β -ориентации метильной группы. Окончательно строение (V) было доказано встречным синтезом. Известный 16β -метил- Δ^5 -прегненол- 3β -он-20 [4, 5] был прогидрирован с PtO_2 в соответствующий аллопродукт, превращенный через энолацетат и 17,20-окись по методу Галлахера в 16β-метилаллопрегнандиол-3β. 17α-он-20, оказавшийся идентичным с ранее полученным нами (V). Второй продукт реакции (III) при омылении дал 18-нор-17β-метил-17-изо- $\Delta^{5,13}$ -прегнадиендиол-3β, 16β-он-20 (VI), строение которого также было доказано встречным синтезом [6]. Образование (VI) свя зано, по-видимому, с перегруппировкой Вагнера — Мейервейна]6, 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие метилмагниййодида с (I). Раствор 5 г (I) в 200 мл сухого бензола прикапывают при размешивании к гриньяровскому реактиву, приготовленному обычным способом из 5 г Mg-стружек, 50 мл сухого эфира и 15 мл йодистого метила. Реакцию ведут в течение 10 час. Выделяют маслообразный продукт реакции, который после омыления и ацетилирования дает два вещества: первое — 3-ацетат 16β -метил- Δ^{5} - прегнендиол-3 β , 17 α -она- 20 (II) с т. пл. 150—152°; [α] $_D^{20} = -30.15°$ (c = 0.2, диоксан); λ_{max} 3,01; 5,88; 5,76 μ . Найдено: С 74,09; Н 9,00; Ас 13,00%. С $_{24}$ Н $_{36}$ О $_4$. Вычислено %. С 74,19; Н 9,33; Ас 11,10%. Второе вещество — 3,16-диацетат 18-нор-17β-метил-17 изо- $\Delta^{5,13}$ -прегнадиендиол-3 β , 16β -он-20 (III) с т. пл. $214-216^\circ$; $[\alpha]_D^{20}=-15,6^\circ$ (c=1,хлороформ); λ_{max} 5,72; 5,75; 5,92 μ . Найдено: С 72,24: Н 8,25; Ac 20,30%. С₂₄H₃₄O₅. Вычислено: С 72,40; Н 8,30; Ас 19,98%.

Омыление (II) и (III), получение (IV) и (VI). При омылении ацетата (II) и днацетата (III) кислотным способом получают соответственно 16β -метил- Δ^5 -прегнендиол- 3β , 17α -он-20(IV) с т. пл. 238—240°; $[\alpha]_D^{20} = -42.0^\circ$ (c = 0.2, диоксан); $\lambda_{\text{max}}3.00$; 2,98; 5,92 μ . Найдено: С 76,10; Н 9.68%. С $_{22}$ Н $_{34}$ О $_{3}$. Вычислено: С 76,25; Н 9.89% и 18-нор- 17β -метил--17-изо- $\Delta^{5,13}$ -прегнадиендиол-3 β , 16 β -он-20 (VI) с т. пл. 188—190°; [α] $_D^{20}=$ — 128,25° (c=1,0, хлороформ); $\lambda_{\max}2,94;~3,04;~5,90\mu$. Найдено: С 76,32;~ Н 9,42%. С $_{21}$ Н $_{:0}$ О $_{3}$. Вычислено: В 76,35; Н 9,10%.

Гидрирование (IV). Растворяют 0,4 г (IV) в 20 мл диоксана и 20 мл ледяной уксусной кислоты. Гидрируют над 0,05 г Pd/CaCO3 в течение 1,5 час. Выделяют 0,35 г 16 β -метилаллопрегнандиол-3 β , 17 α -она-20 (V) с т. пл. 244—245°; [α] $_D^{20} = -23.8°$ (c=0,2, диоксан); $\lambda_{\text{max}}3.00$; 2,96; 5,87 μ ; $M_D=-82.93^\circ$. Найдено: С 76,03; Н 10,23%. С $_{22}$ Н $_{36}$ О $_3$.

Вычислено: С 75,82; Н 10,41%.

Синтез 16β-метилаллопрегнандиола-3β, 17α-она-20. 1,5 г 16β-метил-Δ5-прегненол-3β--он-20, т. пл. 196—197° (полученного из дегидропрегненолона с диазометаном через соответствующее пиразолиновое производное) растворяют в 50 мл диоксана и 20 мл ледяной уксусной кислоты и гидрируют в присутствии PtO_2 . Получают 16 β -метилаллопрегнанол-2 β -он-20 с т. пл. 194—196°; $\lambda_{\rm max}3$,02; 5,88 μ . Продукт ацетилируют уксусным ангидридом в пиридине и без очистки ацетата проводят энолизацию путем кипячения с уксусным ангидридом в растворе толуола в присутствии сульфосалициловой кислоты. Далее приводят окисление мононадфталевой кислотой и омыление 2%-ным раствором NaOH. Выделяют 163-метилаллопрегнандиол-3 β , 17 α -он-20 с т. пл. 243—245 $^{\circ}$; [α] α = —24 $^{\circ}$ (с =0,2, диоксан). Смещанная проба этого вещества с полученным нами ранее депрессии температуры плавления не показала. ИК-спектры оказались идентичными.

Синтез 18-нор-17 β -метил-17-изо- $\Delta^{5,13}$ -прегнадиендиол-3 β , 10-кеталя-16 α , 17- α -оксидо- Δ ⁵-прегненол-3 β -он-20 (I) кипятят с уксусным ангидридом. Выделяют 3,16-диацетат-18-нор-17 β -метил-17-изо- Δ ^{5,13}-прегнадиендиол-3 β , 16 β -он-20 с т. пл. $214-216^{\circ}$; $[\alpha]_{0}^{20}=-10^{\circ}$ (c=1, хлороформ). При омылении кислотным способом получают 18-нор-17 β -метил-17-изо- $\Delta^{5,13}$ -прегнадиендиол-3 β , 16 β -он-20 с т. пл. 189—190°, $[\alpha]_{D}^{20} = -130^{\circ}$ (c=1, хлороформ). Оба полученные вещества не показывают депрессии температуры плавления в смешанной пробе с соответствующими образцами, полученными нами ранее. ИК-спектры оказались также идентичными.

выволы

Взаимодействие 3-ацетата 20-кеталя 16α , 17α -оксидо- Δ^5 -прегненол- 3β -она-20 с метил магниййодидом с последующим омылением продукта реакции ведет к образованию 16β метил- Δ^5 -прегнендиол- 3β , 17α -она-20. В качестве побочного продукта реакции образуется 18-нор-17 β -метил-17-изо- $\Delta^{5,11}$ -прегнадиендиол-3 β , 16 β -он-20.

Всесоюзный научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе Институт химии природных соединений Академии наук СССР Поступило 26.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

- 1. C. E. Arth, J. Fried, B. R. Johnston, D. R. Hoff, L. H. Sarett, R. H. Silber, H. C. Stoerk, C. A. Winter, J. Amer. Chem. Soc. 80, 3161 (1958).
 2. E. P. Oliveto, R. Rausser, H. L. Herzog, E. B. Hershberg, S. Tolksdorf, M. Eisler, P. L. Perlman, M. M. Pechet, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6687 (1958).
 3. F. P. Oliveto, R. Rausser, L. Weber, A. L. Nussbaum, W. Gebert, C. T. Coniglio, E. B. Hershberg, S. Tolksdorf, M. Eisler, P. L. Perlman, M. M. Pechet, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4431 (1958).
- 4. A. Wettstein, Helv. chim. acta 27, 1803 (1944).
 5. E. P. Oliveto, R. Rausser, A. L. Nussbaum, W. Gebert, E. B. Hershberg, S. Tolksdorf, M. Eisler, P. L. Perlman, M. M. Pechet, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4428 (1958).
- 6. H. L.Hегzоg н сотр., J. Amer. Chem. Soc. 81; 6478 (1959). 7. K. Heusler, A. Wettstein, Ber. 87, 1301 (1954).

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, И. Ф. ЖУКОВА и В. Ф. МИРОНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ ВИНИЛЬНЫХ И АЛЛИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА, КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И ОЛОВА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Известно [1], что в ионных реакциях скорость присоединения (например родана) к двойной связи соединений типа $R_3MCH=CH^2$ (где M=C, Si, Ge, Sn) возрастает от уулерода к олову в следующем порядке: C<Si<Ge<Sn. В радикальных процессах (полимеризация) реакционная способность этих же соединений [2] находится в иной зависимости от природы атома М: Si>C>Ge>Sn.

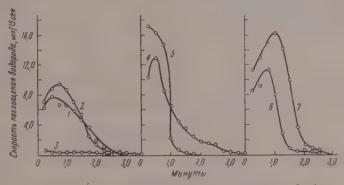
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе на примере реакций гидрирования изучалась реакционная способность α - и β -этиленовых связей в соединениях:

$$(CH_3)_3 \ CCH = CH_2, \ \ (CH_3)_3 \ SiCH \ - CH_2, \ \ (CH_3)_3 \ GeCH - CH_2, \ \ (C_2H_5)_3 \ SnCH = CH_2$$

$$\begin{array}{c} (CH_3)_3 \ CCH_2CH = CH_2, \ (CH_3)_3 \ SiCH_2CH = CH_2, \ (CH_3)_3 \ GeCH_2CH = CH_2, \\ (C_2H_5)_3 \ SnCH_2CH = CH_2 \end{array}$$

В работе применялся скелетный никелевый катализатор, приготовленный выщелачиванием Ni-Al сплава (1:1) 20%-ной едкой щелочью. Катализатор взвешивался на торзионных весах в спирте. Опыты проводились в утке при интенсивном перемешивании (700—800 качаний в минуту). В реакцию вводились эквимолекулярные количества соединений, соответствующие расходу $\sim 50~\text{м.}^{2}$ водорода. Скорость реакции характеризовалась скоростью поглощения водорода во времени, показанной на фиг., и полупериодом реакции τ /2, приведенном в таблице. Отсчеты проводились через 15 сек.



Из таблицы видно, что скорость гидрирования винильных соединений убывает от кремния к германию и углероду: их т/2 составили соответственно 25, 32 и 65 сек. Винилтриэтилолово гидрировалось крайне медленно: скорость поглощения водорода не превышала 0,3 мл/сек (опыты 1, 3, 5 и 7). Как видим, реакционная способность винильной группы в реакции каталитического гидрирования существенно зависит от природы атома, с которым она связана. Скорость насыщения аллильной группы также зависит от природы атома, с которым она связана. И в этом случае скорость присоединения водорода убывает от кремния и германия к углероду: их т/2 составили соответственно 41,41 и 58 сек. Однако аллилтриэтилолово на скелетном никелевом катализаторе уже совсем не гидрировалось (опыты 2, 4, 6 и 8). Реакционная способность двойной связи зависит также от ее положения относительно гетероатома. Из таблицы и фиг. 1 видно, что винильные соединения кремния, германия и олова гидрируются быстрее, чем соот-

Таблица

Никель скелетный 0,1 г; 96%-ный этиловый спирт-10 мл

Номер		Коли-	Расход рода		Ско- рость гидри-	Константы исходня веществ		дных
опыта	Гидрируемое соединение	веще-	теорет.	факт.	рова- ния по т/2 сек	т. кип. 0°С (р мм рт. сг)	n_D^{20}	d ₄ ²⁰
1	(CH ₃) ₃ CCH=CH ₂	0,1909	50,8	40,0	65	41,2(760)	1,3770	0,6529
2	(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH=CH ₂	0,2598	58,0	50,7	58		1.3914	
3	(CH ₃) ₃ SiCH=CH ₂	0,2310	51,0	47,5	25	54,6(744)	1,3910	0,6903
4	(CH ₃) ₃ \$iCH ₂ —CH=CH ₂	0,2652	51,0	47,5	41	85,4(752)	1,4075	0,7195
5	(CH ₃) ₃ GeCH=CH ₂	0,3092	48,0	40,0	32	70,6(735)	1,4153	0,9970
6	(CH ₃) ₃ GeCH ₂ —CH=CH ₂	0,3581	50,8	41,6	.41	101(764)	1,4333	0,9952
7	$(C_2H_5)_3$ SnCH=CH ₂	0,5315	51,1	妝	*	174(750)	1,4780	1,2133
8	$(C_2H_5)_3$ SnCH ₂ CH=CH ₂	0,5566	50,5	0	0	63(5)	1,4900	1,2231

^{*} Реакция не доведена до конца вследствие малой скорости гидрирования.

ветствующие аллильные производные (опыты 3, 5, 7 и 4, 6, 8 кривые 3, 5, 7 и 4, 6). Соединения углерода показывают обратную зависимость, т. е. винилтриметилметан гидрируется медленнее, чем аллилтриметилметан (опыты 1 и 2, кривые 1 и 2). В связи с этим интересно отметить, что реакционная способность винилсиланов в радикальных реакциях присоединения значительно больше, чем аллилсиланов [3—5], в то время как в ионных реакциях аллилсиланы более реакционноспособны, чем винилсиланы [6].

выводы

 Скорость гидрирования соединений типа (СН₃)₃МСН=СН₂ и (СН₃)₃МСН₂СН= =CH₂,где M — C, Si, Ge, Sn на скелетном никелевом катализаторе убывает, примерно в том же порядке, что и реакционноспособность этих соединений в радикальной реакции полимеризации: Si>Ge>C>Sn.

Винильные соединения кремния, как и в радикальных реакциях присоединения, гидрируются быстрее, чем аллильные. Аналогично ведут себя винильные и аллильные двойные связи в соединениях германия и олова, тогда как соединения углерода показывают

обратную зависимость.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 27.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

- 1. В. Ф. Миронов, Ю. П. Егоров и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н.
- 1959, 1400. 2. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов и А. Д. Петров, Изв. АН

22. В. В. Коршак, А. М. 110 лякова, В. Ф. Миронов и А. Д. Петров, Изв. Ап СССР. Отд. хим. н. 1959, 178. 3. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров и В. Ф. Ми-ронов, Ж. общ. химии 27, 2445 (1957). 4. Е. А. Черны шев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 80. 5. В. Ф. Миронов и Л. Л. Щуковская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 760 6. А. А. Бугоркова, В. Ф. Миронов и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 474.

А. Т. БАЛАБАН

К ВОПРОСУ О СИСТЕМАТИЗАЦИИ ТИПОВ ТРОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

Исключительная устойчивость гомодвухатомной молекулы N2 обусловлена электронной конфигурацией замкнутого слоя $KK(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma^2)(w\pi)^4$ [1], в которой все связывающие молекулярные орбиты заполнены. Гетеродвухатомная молекула СО, которая, подобно N2, образуется из любого химического соединения, содержащего соответствующие атомы, при температурах выше 1000° , обладает аналогичной электронной конфигурацией. Существуют и другие молекулы, образующиеся из любого химического соединения при очень высоких температурах: HCN, C_2H_2 и NO. Все эти молекулы имеют тройную связь (NO обладает, однако, особого типа связью) и благодаря их большой $C_2 = C_2 + C_3 + C_3 + C_3 + C_4 + C_3 + C_4 + C_5 +$ термической стойкости они применяются для достижения температур выше 5000° [2]. Таким образом можно предположить существование трех родов замкнутых электронных конфигураций у соединений элементов первого малого периода: октет σ -электронов в насыщенных соединениях с гибридизацией sp^3 (например метан, алмаз); ароматический секстет π -электронов с гибридизацией sp^2 (например бензол, графит) и еще третий род, распространение которого еще не общеприняauо, квартет π -электронов в молекулах с тройной связью и гибридизацией sp (например N₂).

Все известные, а также и некоторые неизвестные молекулы с тройной связью можно

вывести попарным сочетанием следующих типов атомов:

(Точками обозначаются π -электроны, вертикальной линией p-электроны и горизонтальной линией σ-электроны; см. гакже [3, 4].) Только молекулы и ионы, образованные сочетанием атомов типа (а) (первая строчка), обладают электронной конфигурацией. замкнутого слоя. Молекулы и ионы, в которых участвуют атомы типа (б) (вторая строчка), не имеют р-орбит и уже не обладают высокой устойчивостью предыдущих молекул (тот факт, что p-орбиты из N_2 , соответственно СО, участвуют в молекулярной связи, следует из полного, соответственно почти полного, отсутствия основности у этих моле-

жул, поэтому формулы № № и ӨС :: О Ю не вполне удовлетворительны). На

основании этих аргументов мы предполагаем: что: 1) необычная кислотность ацетилена или синильной кислоты не обусловлена исключительно возрастанием доли s-орбит в гибриде или поляризацией атомов [5], а главным образом тем, что в результате иони-

зации образуются ионы $\Theta_1 C \stackrel{\cdot \cdot \cdot \cdot}{\leftarrow} C_1 \Theta_1 U \stackrel{\Theta_1}{\leftarrow} C_2 \stackrel{\cdot \cdot \cdot \cdot}{\leftarrow} N_1$, с электронной конфигурацией.

аналогичной азоту, и что 2) образование ацетилена и синильной кислоты при повышенной температуре не обусловлено исключительно их эндотермичностью, а образованием

тех же ионов в газовой фазе (или , N - O) в случае синтеза NO). Последнюю

гипотезу можно было бы проверить, анализируя при помощи масс-спектрометра газы,

образующиеся при получении HCN способом Андрусова или С₂Н₂ при крекпиге метана Из еще неизвестных молекул с тройной связью, предсказанных на основании предложенной систематизации, наиболее интересными являются молекулы, содержащие бор. Губо [6] предполагает, что в случае соединений бора не получаются порядки связей выше 2, в силу малой электроотрицательности бора. Другой причиной может быть та, что все вообразимые соединения с тройной связью, содержащие бор, производятся от

[см. 4:1рочку (б)], которые не могут обладать замкнутой электронной R-Bконфигурацией

<mark>Тройная связь в молекулах, содер</mark>жащих атомы, сильно отличающиеся друг от друга

своей электроотрицательностью, как, например ^{∠⊙},в÷÷,г,^{2,⊕} [7], также неустойчива

Возникает вопрос, устойчива ли молекула-ион 🕀 10 ∺ О 👝 , несмотря на то, что

1 она несет два заряда и что тип атома 10обладает очень высокой электроотри-

цательностью. Последовательные потенциалы ионизации молекулы О2 [8, 9] не подтверждают эту устойчивость. Этот вопрос мог бы быть разрешен при помощи массспектра кислорода, обогащенного О18 при напряжении ионизации выше 50 V; если ионы ${\rm O_2}^{2\,\Theta}$ устойчивы, то следует ожидать возникновение пика соответствующей интенсивности

при m/e = 17, обусловленного частицей. Θ () 18 \bullet

Выражаю свою глубокую благодарность В. Н. Кондратьеву и М. И. , Виннику за ценные замечания.

выводы

Все известные соединения с тройной связью подразделены на два типа. К первому типу отнесены молекулы и ионы, обладающие электронной конфигурацией замкнутого слоя. Тройная связь в этих соединениях отличается высокой прочностью. Ко второму типу отнесены молекулы и ионы, образованные атомами, не имеющими p-орбит, чем и обусловливается непрочность этого типа тройной связи.

Институт Атомной физики Бухарест

Поступило 20.VI.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. C. A. Coulson, Valence, Oxford, 1952, стр. 91.
2. A. V. G гоз s е и сотрудники, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2026 (1955); 78, 2020 (1956).
3. A. T. Balaban, Studii si Cercetări de Chimie 7, 257 (1959).
4. R. C. Gillis, P. F. Nelson, J. Chem. Educ. 31, 546 (1954).
5. M. И. Батуев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 558.
6. J. Goubeau, Angew. Chem. 69, 77 (1957).
7. K. Fajans, Chem. Engng. News. 27, 900 (1949).
8. H. D. Hagstrum, J. T. Tate, Phys. Rev. 59, 354 (1941).
9. F. H. Field, J. L. Franklin, Elektron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions, Academic Press, N. Y., 1957, стр. 279.

1960, Nº 12

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

О СТАТЬЕ ПРОФ. В. К. СЕМЕНЧЕНКО «О ДВУХ ПРЕДЕЛЬНЫХ СЛУЧАЯХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ» *

Глубокоуважаемый редактор!

В упомянутой статье, опубликованной в \mathbb{N} 2 Вашего журнала за 1959 г. (стр. 368), проф. В. К. Семенченко попытался доказать, что теорема Нернста якобы вытекает из первого и второго начал термодинамики при условии максимальной устойчивости термодинамического равновесия системы. Нам представляется, что автор, раньше чем исследовать предельный случай $D \to \infty$, должен был бы доказать, не исчользуя тепловую теорему Нернста, что этот случай не лишен физического смысла. Если бы автору удалось найти такое доказательство, то это означало бы, что ему действительно удалось показать, что теорема Нернста является следствием первых двух начал термо-

динамики. Однако автор произвольно принял условие $D \to \infty$, эквивалентное $\frac{T}{c_n} \to \infty$

которое по существу уже предопределяет недосгижимость абсолютного нуля температуры. Залавшись условием $D \to \infty$, проф. В. К. Семенченко, естественно приходит к тому, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \to \infty; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s; \ s_0 \to 0,$$

т. с. к известной энтропийной интерпретации той же теоремы.

Таким образом, выкладки В. К. Семенченко не могут рассматриваться как доказательство того, что теорема Нернста вытекает из первых двух начал термодинамики, поскольку произвольно принятое условие $D \rightarrow \infty$ не вытекает ни из первого, ни из второго начала термодинамики и вообще никак автором не доказывается. По нашему убеждению, исходя только из первых двух начал термодинамики и условия устойчивости термодинамического равновесия системы, невозможно доказать, что предельный случай, когда $D \rightarrow \infty$, может иметь реальный физический смысл.

В. Н. Масюков и Л. М. Цукерник

Всесоюзный научно-исследовательский институт механизации сельского хозяйства

Поступило 29.III.1960 Переработано 26.IX.1960

^{*} Так как авторы не являются сотрудниками Академии наук СССР, то «Письмо» печатается по решению Редколлегии от 13.1Х.1960.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

1960, № 12

СОДЕРЖАНИЕ ЗА 1960 г.

No 1

неорганическая и аналитическая химия	
Э.Б.Штернина. О растворимости солей в водных растворах электролитов .	3
физическая химия	
 Н. Н. Москвитин, М. М. Дубинин и А. И. Сарахов. Исследование адсорбции паров воды на ионных кристаллах. Сообщение 2. Неравновесная сорбция воды на кристаллах йодистого свинца. А. А. Баландин, И. И. Брусов и Б. Д. Полковников. Кинетика гидрирования 2-виниллиридина на скелетном никелевом катализаторе. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Н. В. Борунова и А. Е. А грономов. О связи между макроструктурой окиси алюминия и активностью никельглиноземных катализаторов с различным содержанием никеля. Г. Стегнер, А. А. Баландин и А. П. Руденко. Влияние отдельных стадий поликонденсации продуктов каталитического разложения этилового спирта на скорость углеобразования. А. М. Рубинштейн, К. И. Словецкая, В. М. Акимов, Н. А. Прибыткова и Л. Д. Креталова. Полиморфизм и каталитические свойства Аl₂O₃ А. И. Китайгородский, Ю. Т. Стручков, Т. Л. Хоцянова, М. Е. Вольтин и Д. Н. Курсанов. Кристаллические структуры перхлората и йодида тропилия. Л. С. Козаченко. Горение бензино-воздушных смесей в турбулентимо потоке. 	9 15 21 24 31 39 45
Е. Т. Денисов. О возможности образования водородной связи между перекисным радикалом и молекулами с гидроксильной группой	53
органическая и биологическая химия	
Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина и А. Н. Несмеянов. Обменные реак-	59
ции в ряду клешнеобразных соединений железа Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина и А. Н. Несмеянов. Новый метод получения алкоксипроизводных соединений циркония	63
 Б. А. Арбузов и А. И. Коновалов. Диеновый синтез. Сообщение 2. Изучение реакции диенового синтеза р-бензохинона и α-нафтохинона спектрофотометрическим методом. И. Н. Назаров, Е. И. Клабуновский и Н. А. Кравченко. О каталити- 	68
И. Н. Назаров, Е. И. Клабуновский и Н. А. Кравченко. О каталитическом синтезе изопрена на основе углеводородных газов. Сообщение 2. Исследование синтеза изопрена на основе пропилена	73
Е. А. Чер ны шев. О радикальных реакциях присоединения к α-, β-, γ-алкенил-	80
В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина, Г. С. Тайц Г. А. Тарасова и Е. М. Терентьева. Оптический метод исследования углеводородов. Сообщение 12. Спектры комбинационного рас-	
сеяния некоторых углеводородов разных классов	84
на платинированном глиноземе под давлением водорода	90
тических углеводородов циклогексеном в присутствии (C ₂ H ₅) ₂ AlBr·C ₂ H ₅ AlBr ₂ A. П. Мещеряков, Л. В. Петрова и А. Д. Петров. О резкционной способности алкенов, ангидридов и хлорангидридов кислот в зависимости от их	94
строения	98
лах полигалоидбензолов и их производных	104
закись никеля-силикагель в реакции полимеризации этилена	111

Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Б. А. Казанский. Каталитическая полимеризация олефинов. Сообщение 4. О полимеризации этилена над катализатором закись никеля-силикатель, промотированным окисью алюминия	115
Я. Т. Эйдус и Н. И. Ер ш о в. О каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами. Сообщение 26. Влияние добавки окислов металлов на активность кобальт — кизельгур (кисатиби)-контакта в реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом и гидрополимеризации последнего под дей-	
ствием окиси углерода	120
краткие сообщения	
 Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефедов. О превращениях диизобутилена (2,4,4-триметиллентена-1) в условиях деструктивной гидрополимеризации изобутилена Н. И. Шуйкин и В. В. А. н. Дегидратация α-метилтетрагидропирана на титаноглиноземном катализаторе. Н. М. Назарова, Л. Х. Фрейдлин и Г. К. Гайворонская. Алкилирование пропана и изопентана этиленом при высоких температурах под давлением И. В. Гостунская, Н. И. Тюнькина и Б. А. Қазанский. Изомеризация некоторых диеновых углеводородов в присутствии амида кальция. М. И. Кабачник и Е. Н. Цветков. Литийорганические соединения в синтезе эфиров алкил- и арилфосфинистых кислот. В. А. Пономаренко и Л. Д. Снегова. Синтез кремнеорганических мономеров из гексахлорциклопентадиена и 5,5-дифтортетрахлоршиклопентадиена. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская и Р. И. Байкова. Ступенчатый синтез поливинилизопропилового эфира. Е. А. Шотт- Львова и Я. К. Сыркин. Дипольный момент дициклогексиламиннитрита. А. И. Горбанев и Ю. М. Кесслер. Об учете влияния ионов на структуру воды. Л. И. Захаркин и И. М. Хорлина. Улучшенный метод получения диэтилалюминийгидрида. А. Д. Петров, В. М. В довин и К. С. Пущевая. О взаимодействии α-, ω-ди(хлоралкил) тетраалкилдисилоксанов с этиламином. 	125 127 129 132 133 135 138 139 140 142
ПИСЬМА РЕДАКТОРУ	
М. И. Кабачник, А. Э. Шипови Т. А. Мастрюкова. Эфиры фосфорноватистой кислоты В. И. Евдоки мови И. С. Морозов. Синтез хлористого олова из элементов А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисови Н. В. Новикова. Геометрические изомеры пропенильных соединений трех-и пятивалентной сурьмы А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, А. И. Ковредови Е. И. Голубева. Взаимодействие свободных радикалов с асимметрическими ртутноорганическими соединениями	146 .147 147
№ 2	
неорганическая и аналитическая химия	
Н. А. Торопов и И. А. Бондарь. Силикаты редкоземельных элементов. Сообщение. 1. Диаграмма состояния системы La ₂ O ₃ — SiO ₂	153
физическая химия	
Г.И. Леви и А.А.Баландин. О средних энергиях связей и их применении для вычисления высоты энергетических барьеров каталитических реакций А.М.Рубинштейн, В.М.Акимов и А.А.Слинкин. Фазовый состав,	157
структура и магнитные свойства совместно осажденных ферроалюмогелей А.М.Рубинштейн и Н.А.Прибыткова. Исследование каталитических	163
свойств системы $A_1O_3 - Fe_2O_3$	173
трехзамещенном фосфорнокислом кальции	182
ной поверхности на закономерности химической адсорбции металлического никеля Е. Т. Денисов. Изменение состава радикалов в сложной цепной реакции	188 195
Л. А. Ловачев. О цепочечно-тепловом распространении пламени. Сообщение 2. Влияние давления и температуры	204
органическая и биологическая химия	
А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Т. А. Кост и Р. Х. Фрейдлина. Синтез 15-оксипентадекановой и 16-оксигексадекановой кислот	211
А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко и Р. М. Хомутов. О получении и свойствах α-меркурированного фенилацетальдегида	217

И.Л. Кнунянц, Л.С. Герман и Б.Л. Дяткин. Реакции фторолефинов.	
Сообщение 11. Взаимодействие соединений ряда перфторизобутилена с аминами и аммиаком	221
И.Л. Кнунянц, Б.Л. Дяткин, Л.С.Герман и Е.П. Мочалина. Реакции фторолефинов. Сообщение 12. Взаимодействие полифторхлорбутенов со спиртами	d2.1
со спиртами Д. Н. А н д р е е в. Конденсация диметилдихлорсилана в тихих разрядах В. А. П о н о м а р е н к о, А. Д. С н е г о в а и Ю. П. Е г о р о в. О направленности хлорирования и бромирования фенилсиланов, содержащих группы SiF ₃ и	231 237
Si(CH ₃) ₃	244
ства. Сообщение 30. Синтез и изучение <i>р</i> -метокси и <i>р</i> -хлорфенилдиметиламинопропанолов и их сложных эфиров	251
И. Н. Назаров и Н. В. Кузнецов. Синтез диенов с закрепленным положением двойных связей. Сообщение 3. Цисоидные диены	259
Уша Г. Джоши и Г. С. Амин. Синтез 5'-бензоил-2'-оксихалконов и ролствен-	267
ных флавоноидных соединений. А. Прянишникова, Х. Е. Стерин и В. Т. Алексанян. Синтез, свойства и спектры комбинационного рассеяния 1,4,5,8-диэндометилен-1,4,4а,5,8,8а-гексагидронафталина и 1,4,5,8-диэндомети-	
лендекалина	272
лярной перегонки и хроматографии . Н. И. Шуйкин и Л. К. Кашковская. Превращения диметилциклогексанов	279
в присутствии никельглиноземного катализатора под давлением водорода Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Г. С. Петряева	287
и Ю. Н. Плотников. Дегидрогенизация углеводородов на алюмохромовых и алюмохромокалиевых катализаторах различных способов приготовления X. М. Миначев и Д. А. Кондратьев, Исследование отравления платиново-	292
го катализатора тиофеном в условиях реформинга. Сообщение 1. Влияние концентрации тиофена	300
С. С. Новиков и Г. А. Швехгеймер. Присоединение алифатических β-нит-	307
Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Т. Н. Куреньгина и Е. И. Тинякова. Реакции свободных радикалов в растворах. Сообщение	001
15. Механизм деструкции полимеров под влиянием свободных радикалов. Е. Н. Ростовский и И. А. Арбузова. О компонентах катализатора при па-	311
рофазном синтезе сложных виниловых эфиров	317
затруднения и конформация молекул. Сообщение 2. Рентгенографическое ис- следование полигалоидбензолов и их производных	322
Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов. О каталитической гидрокон- денсации окиси углерода с олефинами. Сообщение 27. Активность непромоти- рованных кобальтовых контактов на разных носителях в реакции синтеза	
углеводородов из окиси углерода, водорода и этилена	
зация олефинов. Сообщение 5. Сравнительное изучение активности никелевых, кобальтовых и железных катализаторов в реакциях полимеризации пропилена	
и дегидрогенизации циклогексана	337
ний 2-метилфурана при высоких давлениях водорода	344
краткие сообщения	
Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефедов. О гидрополимеризации изобутилена на катализаторе кобальт — глина при совместном действии водорода и окиси углерода	349
Б. Н. Долгов, Н. Е. Глушкова и Н. П. Харитонов. Некоторые свойства р-триметилсилилбензальдегида	351
О. К.Богданова, А.П.Щеглова и А.А.Баландин. Влияние строения	353
молекул спиртов C_2 и C_5 — C_9 на кинетику их дегидрогенизации . О. К. Богданова, А. П. Щеглова и А. Л. Баландин. Влияние строения	357
молекул спиртов С4 и С8 на кинетику их дегидрогенизации Т. П. Жузе, А. С. Журба и Е. А. Е саков. Растворимость н. гексана, цикло-	
гексана и бензола в сжатом этилене Т.П. Жузе п А.С. Журба. Растворимость этилена в плексане, циклогексане	361
и бензоле под давлением	364
торе	366
на эфиры диалкилтиоборных кислот	368

и фенилгидразином	370 372 374
ческих соединений Н. А. Шишаков, Усен Асанов и Н. К. Андрущенко. Простой метод по- лучения чистой двуокиси платины	375
письма редактору	
А. А. Ахрем и И. Г. Завельская. О новом случае замыкания 5α-, 6α-окисного цикла в ряду андростана	377
хроника	
Сессия Отделения химических наук Академии наук СССР 15—16 октября 1959 г.	378
№ 3	
физическая химия	
В. Т. Быков, Л.Б. Непомнящий и В. Н. Сушин. Исследование природных сорбентов методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами Н. П. Кейер. Каталитическая активность твердых растворов закиси никеля и	385 389
окиси цинка А. А. Баландин и Н. П. Соколова, Кинетическое определение энергий связи атомов Н, С и О с катализатором V_2O_3 Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Н. М. Назарова. Каталитическое алкилирование изобутана этиленом при повышенных температурах под давле-	398
м. Г. Гоникберг и Б.С.Эльян. К вопросу об участии растворителя в активированном комплексе в реакциях Меншуткина. Сообщение 1. Изучение кинетики реакции пиридина с йодистым этилом в этиловом спирте при давлениях по 2000 кГ/си²	409
лениях до 2000 кГ/см²	419
С. М. Самойлови А. М. Рубинштейн. Исследование физических и химических свойств WS_2 -катализаторов. Сообщение 5. Каталитическая активность несмешанного WS_2 -катализатора в реакции гидрирования фенола. А. А. Слинкин, В. И. Якерсон и А. М. Рубинштейн. Каталитические и	42
магнитные свойства NiO — MgO	43 44
органическая и биологическая химия	
А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Л. И. Захаркин и Р. Х. Фрейдлина. Получение некоторых фторхлорпроизводных, исходя из 1,1,1,3,-тетрахлорпро-	4.4
пана Р. Х. Фрейдлина, Ф. К. Величко и А. Б. Белявский. Диеновая конденса- ция непредельных соединений, содержащих трихлорметильную или трихлор-	44
винильную группу К. А. Андрианов и С. Е. Якушкина. Синтез полиорганосилоксанов с раз-	45
личными группами в цикле В.Ф.Миронов, В.В.Непомнина и Л.А.Лейтес. Дегидрогалогенирование некоторых кремнеорганических соединений и перегруппировка α, β-ди- хлоралкилтрихлорсиланов при их дегидрохлорировании, хлористым алюминием	45 46
Ван Фо-сун, Б. А. Долголлоск и Б. Л. Ерусалимский. Реакции металлоорганических соединений с солями тяжелых металлов. Сообщение 1. Взаимодействие магнийбромэтила с галогенидами титана и кобальта	46
А. А. Б у торкова, В. Ф. Миронов и А. Д. Петров. Исследование относительной реакционной способности кратной связи в металлоорганических соединениях IV группы методом родановых чисел.	47
Е.А. Тимофеева, Н.И. Шуйкин, Т.П. Добрынина, Ю. Н.Плотни- ков и Г.С. Петряева. Дегидрогенизация углеводородов на алюмохро- мовых катализаторах с добавками некоторых окислов металлов	48
мовых катализаторах с досавками исключых окаслов метализы. Н. И. Шуйкин, М. И. Черкашини Г. К. Гайворонская, Каталитические превращения изоамилциклопентана под давлением водорода	48
Н. И. Шуйкин и Е. Д. Тулупова. Получение ароматических углеводородов из туймазинского бензина методом двухступенчатой ароматизации Ф. А. Урманчеев, Р. И. Измайлов и Б. Ле. Определение индивидуального	49
ж. д. орманчесь, г. и. кізманлов и б. ле. Определение индивидуального	

13*

углеводородного состава бензинов нефтей Татарии. Сообщение 3. Бензины из нефтей различных горизонтов М. Г. Гоникберги ЛиГуан-нянь. Гомогенное деструктивное гидрирование крезолов при высоких давлениях водорода С. С. Новиков, Т. И. Годовикова и В. А. Тартаковский. Синтез ртутноорганических нитросоединений. Сообщение 1. Меркурирование ртутной солью тринитрометана ароматических и гетероциклических соединений. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Б. А. Казанский. Каталитическая полимеризация олефинов. Сообщение 6. Влияние добавок некоторых окислов ме-	495 498 505
таллов на активность катализатора NiO — Al ₂ O ₃ — силикагель в реакции полимеризации этилена А. Д. Петров, В. М. В довин. О каталитическом диспропорционировании алкил (алкенял) дихлорсиланов И. Л. К н у н я н ц, Э. Е. Рыцлин и Н. П. Гамбарин. β-лактамы. Сообщение 3. Механизм реакции В. И. Гунар, С. И. Завьялов и А. И. Кротов. Химия дегидрорезорцина Сообщение 3. Синтез и антигельминтное действие производных дегидрорезорцина, содержащих разветвленные алифатические цепи М. И. Батуев, А. А. Ахрем и А. Д. Матвеева. Оптическое исследование некоторых замещенных циклогексанолов и их ацетатов	513519527535538
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, В. А. Шибнев и В. Г. Дебабов. Действие коллагеназы из культуры Clostridium histolyticum на синтетические пептиды, состоящие из глицина, L-пролина и L-оксипролина . Е. И. Клабуновский, В. В. Патрикеев и А. А. Баландин. О разделении на антиподы рацемических углеводородов	550 552 554 556 558 561 563 565 569 570
Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкий и Т. П. Добрынина. О дегидроциклиза-	
ции алканов в пятичленные цикланы на окисных катализаторах	572
.Ne. 4	
В. И. Ленин и наука	577
неорганическая и аналитическая химия	
А. И. У льянов. Исследование системы $Ti(SO_4)_2 - H_2SO_4 - NaOH - H_2O$ (20 и 25°) методами растворимости и кажущегося объема осадка	580
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, Е. Д. Заверина, И. Е. Неймарк и Р. Ю. Шейн файн. Исследование адсорбции паров на адсорбентах с неоднародной поверхностью. Сообщение 1. Опыты с силикагелями, гидроксильные группы которых частично замещены на атомы фтора Вацлав Ш пачек. Сорбщок сульфатных комплексов циркония сильно щелочным анионообменником А. П. Руденко, А. Л. Баландин и И. И. Гращенко. О двух механизмах углеобразования при разложении гомологов бензола на силикагеле	588 599 605
А. А. Баландин, Г. И. Леви и Е. Л. Броуде. О реакциях циклогексанола в контакте с активированным углем	614

В. М. Акимов, А. А. Слинкин, Л. Д. Креталова и А. М. Рубинштейн. Свойства и структура NiO — Al ₂ O ₃ -катализаторов. Сообщение 4. Рентгенографическое и мегнетохимическое исследования образования шпинели из совместно осажденных гидроокисейникеля и алюминия. М. Г. ГоникбергиБ. С. Эльянов. К вопресу об участии растворителя в активированном комплексе в реакциях Меншуткина. Сообщение 2. Оценка степени сольватации активированного комплекса при реакции пиридина с йодистым этилом в этиловом спирте и в ацетоне. Н. С. Андреев, Е. А. Порай-Кошиц и Ю. Г. Соколов. О структуре натриевоборосиликатных стекол в связи с явлением опалесценции. Сообщение 5. Непосредственное доказательство химически неоднородного строения стекол. Л. А. Ловачев. О цепочечно-тепловом распространении пламени. Сообщение 4. Влияние разветвления и обрыва цепей.	624 629 636 645
органическая и биологическая химия	
М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Г. К. Козлова, В. С. Балабуха, Е. А. Миронова и Л. И. Тихонова. Синтез и испытания комплексообразующей способности некоторых фосфорорганических соединений. Р. Х. Фрейдлина, М. Я. Хорлина и А. Н. Несмея нов. Присоединение бромистого водорода к 1,1-дихлорпромену-2 в присутствии перекиси бензоила Р. Х. Фрейдлина, Е. Ц. Чуковская, Ш. А. Карапетян и А. Н. Несмея нов. Термическая теломеризация олефинов с силанами. С. С. Новиков, Т. И. Гедовикова и В. А. Тартаковский. Синтез рутутноорганических нитрохоединений. Сообщение 2. Меркурирование ртутной солью тринитрометана алифатических соединений, содержащих подвижный атом водорода.	651 658 662
при помощи трифенилфосфина. Сообщение 1. Реакция карбометоксиметилентрифенилфосфина с ароматическими нитроальдегидами	673
И. Л. К н у н я н ц и Ю. А. Ч е б у р к о в. Фторсодержащие β-лактоны. Сообщение 1. β,β-Дитрифторметил-β-пропиолактон и его свойства	678
И. Л. Кнунянц, Чэнь Цин-юнь и Н. П. Гамбарян. Фторированные кетоны. Сообщение 1. Перфторацетон и его реакции со спиртами, металлоорганическими соединениями и соединениями с подвижным водородом А. А. хрем. О влиянии α-окси-и α-ацетоксигрупп на характер взаимодействия	686
бромноватистой кислоты с кратными углерод — углеродными связями. Сообщение 1. Случаи аномального протекания реакции Фаворского . Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, К. В. Пузицкий и Б. А. Казанский. Каталитическая полимеризация олефинов. Сообщение 7. О полимеризации этилена над катализатором закись никеля — алюмосиликат	693 703
Н. И. Шуйкин и Е. Д. Тулупова. Высокоактивный никель-глиноземный катализатор дегидрогенизации гексаметиленового цикла. А. Д. Петров, Г. И. Никишин и В. Д. Воробьев. Синтез и свойства па-	709
радиалкилбензолов Е. Н. Прилежаева, Л. В. Цымбал, О. Н. Доманина, Т. Н. Шкурина и М. Ф. Шостаковский. Синтез серусодержащих веществ на основе виниловых эфиров и ацетилена. Сообщение 23. Окисление винилсульфидов и некоторые свойства винилсульфидов и сульфонов Л. Х. Фрейдлин и Е. Ф. Литвин. Гидрирование 2-этилантрахинона в при-	717 724
сутствии скелетного никелевого катализатора	734
вой связи в этиленовую	739 745
краткие сообщения	
В. К. Боболев и Л. Г. Болховитинов. О температуре начальных очагов разогрева при возбуждении взрыва ударом	754
стях	756
ниловому эфиру	759
ность некоторых алкенилсиланов при их взаимодействии с трихлорсиланом .	760

письма редактору

763

3. Н. Парнес, М. Е. Вольпин и Д. Н. Курсанов. Обратимый гидридный переход и основанная на нем реакция изотопного обмена водорода

.Nº 5

М. Ф. Шостаковский. Влияние трудов А. Е. Фаворского на развитие химии высокомолекулярных соединений (К 100-летию со дня рождения)	769
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Г. А. Сокольский и И. Л. Киунянц. Получение фтористого нитрозила и некоторые его свойства	779
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, А. П. Оберемок-Якубова и И. И. Брусов. Термохимическое определение теплот горения 2-этил- и 2-винилпиридинов А. А. Толстопятова, А. А. Баландин и В. Х. Матюшенко. Дегидрогенназация спиртов и циклогексена на МпО О. А. Эльтеков и С. М. Самойлов. Сорбция паров азота и бензола сульфид-вольфрамовым катализатором Л. С. Александрова и К. В. Чмутов. Разделение ниобия и тантала методом адсорбшюнно-комплексообразовательной хроматографии Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова. Кинетика и механизм взаимодействия этильных радикалов с молекулярным кислородом Е. Т. Денисов. Окисление ацетона, инициированное перекисью бензоила. А. Т. Ваграмян и А. П. Попков. Перенапряжение при электроосаждении и растворении металлов. Ю. Т. Стручков и Т. Л. Хоцянова. Кристаллическая структура борфторида дифенилйодония	784 787 794 801 806 812 816 821
органическая и биологическая химия	
Б. А. Арбузов, В. С. Виноградоваи Н. А. Полежаева. Эфиры β-кетофосфиновых кислот. Сообщение 5. О строении продуктов взаимодействия некоторых α-галоидокетонов карбоциклического ряда с триэтилфосфитом и диэтилфосфористым натрием Р. Х. Фрейдлина, Р. Г. Петроваи А. Б. Терентьев. Синтез и свойства полихлордиалкилсульфидов	832 842
М.А. Дмитриев, Г.А. Сокольский и И.Л. Кнунянц. Фторсодержащие	
 β-сультоны. Сообщение 1. Присоединение серного ангидрида к фторолефинам Б. М. М и х а й л о в и В. А. В а в е р. Борорганические соединения. Сообщение 56. Синтез бортриалкилов из метаборатов и их превращение в эфиры диалкил- борчим кнагост. 	847 852
борных кислот	
таноорганосилоксанов. С. С. Новиков, Т. И. Годовикова и В. А. Тартаковский. Синтез ртут- ноорганических нитросоединений. Сообщение 3. Взаимодействие ртутной соли	857
тринитрометана с нитропроизводными ароматических соединений М. М. Шемякин, В.И. Майминд и Б.К. Вайчунайте. Исследования в области соединений, меченных С ¹⁴ и N ¹⁵ . Сообщение 10. Изучение реакций изо-	863
меризации азоксисоединений при помощи N ¹⁵	86 6
Сообщение 32. Цис-1,2,6-триметил-4-пиперидон и его производные	872
лами	87 9
спиртов	8 87
нозамещенных ацегиленов	896
общение 2. Использование тиофена, содержащего радиоактивный изотоп Sos X. М. Мин на чев, Н. И. Шуйкин и М. А. Марков. Исследование влияния удельной поверхности влатинированного алюмосиликата на глубину превра-	902
щения н. нонана. Сообщение 1. Изменение каталитической активности плати- нированного алюмосиликата при обработке носителя водородом	907

 Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов К. В. Пузицкий и И. В. Гусева. О каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами. Сообщение 28. Активность контакта кобальт — тлина в реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом и гидрополимеризации последнего под действием окиси углерода Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов и Б. А. Казанский. Каталитическая полимеризация олефинов. Сообщение 8. О полимеризации этилена над катализатором закись никеля — алюмосиликат. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Б. А. Казанский. Каталитическая полимеризации олефинов. Сообщение 9. Об активности силиката никеля, отложенного на алюмосиликате, в реакции полимеризации этилена. А. П. Мсщеряков и И. Е. Долгий. Реакция алкенов с диазоуксусным эфиром в присутствии катализатора СuSO4 	913 920 926 931
краткие сообщения	
Б. М. Михайлов и Л. С. Поваров. Циклизация этоксифарнезеновой кис-	005
лоты В. И. Гунари С. И. Завьялов. Синтезы на основе 2-пренилдигидрорезорцина С. И. Завьялов, В. И. Гунар и А. Ф. Васильев. Прямое гидроксилирование 2-замещенных дигидрорезорцинов С. Г. Майрановский, Н. В. Барашкова, Ф. Д. Алашев и В. К. Зворыки на. Полярографическое изучение N-окисей анабазина и N-метиланабазина	935 937 938 938
А. К. Пикаеви П. Я. Глазунов. Радиолитическое восстановление четырехвалентного церия при мощностях дозы до 10^{23} eV/мл·сек В. С. Чугунов. Фениленсодержащие кремнеорганические соединения С. С. Новиков, И. С. Корсакова и К. К. Бабиевский. О синтезе 1,4-динитробутадиена-1,3	940 942 944
М. А. Ландау и В. В. Щекин. О различии механизмов дегидрогенизации на окислах и металлах Г. Н. Карцев, Я. К. Сыркин и В. Ф. Миронов. Дипольные моменты некоторых органических соединений германия	946 948
письма редактору	
М. Е. Вольпин, З. Н. Парнеси Д. Н. Курсанов. Гидридное перемещение в дитропиловом эфире, приводящее к образованию тропона и тропилидена И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулови А. А. Слинкин. Окислительная поликонденсация р-диэтинилбензола Б. Н. Дотгог, З. И. Сергесва, Н. А. Зубкова, З. М. Матвеева и М. Г. Воронков. Кремнеорганические эфиры оксимов А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисови Н. В. Новикова. Винильные соединеняя трех-и пятивалентвой сурьмы	951 951 951 952
хроника	
Общее собрание Отделения химических наук Академии наук СССР 24—25 де- кабря 1959 г. Общее собрание Отделения химических наук Академии наук СССР от 29 января 1960 г.	953 955
№ 6	
неорганическая и аналитическая химия	
Т. А. Добрынина. Изотерма растворимости при 30,5° тройной системы LiOH—H ₂ O ₂ —H ₂ O и изучение гидрата перекиси лития	961
физическая химия	
М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская и Е. Д. Заверина. Об адсорбционных свойствах углеродных адсорбентов. Сообщение 5. Особенности сорбции парог воды активными углями в области высоких относительных давлений. А. А. Бабаева, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль. Роль поверхности в микроскопических стадиях реакции окисления изобутана в присутствии НВг. А. П. Руденко, А. А. Баландин и С. Я. Качан. О двух механизмах углеобразования при разложении н. парафинов, нефтенов и ароматических углеводородов с шестью и семью атомами углерода на силикагеле.	966 976 981
Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова. Кинетика и механизм взаимодействия этильных радикалов с молекулярным кислородом. Сообщение 2. Зави-	000

989

общение 2. Зависимость скорости изомеризации циклогексана от парциального давления водорода, температуры и величины зерен WS2	996 1001 1010 1015 1022
 Б. А. Арбузов и В. М. Зороастрова. Синтез эфиров фосфиновых кислоть содержащих гетероциклические радикалы. Сообщение 6. Взаимодействие эфиров фосфористой кислоты с фурфуролом, пирослизевой и фурилакриловой кислотами М. А. Д м и тр и ев, Г. А. Сокольский и И. Л. К ну н я нц. Фторсодержащие β-сультоны. Сообщение 2. Гидролиз тетрафторэтан-β-сультона Л. И. Захарки н и Л. А. Савина. Получение и свойства некогорых внутри-комплексных алюминийорганических соединений В. А. К р опаче в, Б. А. Д о л г о плоск. Н. М. Геллер и М. Н. Зеленина. Реакции металлоорганических соединений с солями тяжелых металлов. Сообщение 2. Взаимодействие литийэтила с галогенидами кобальта и тигана. Б. М. М и х айлов и И. С. Савельева. Остроении бромида Съв при тигана. Б. М. М и х айлов и И. С. Савельева и В. М. Беликов. Химия нитропирролов. Сообщение 5. Получение замещенных динитропирролов В. Ф. К учеров и Э. П. Серебряков. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 32. Син-цис Отпириден 4.5-дикарбоповая кислота и ее стереоспецифические превращения Л. Д Бергельсон. Стереохимия реакций присоединения к тройной связи. Сообщение 5. Стереохимия бромирования дизамещенных ацетиленов. Л. Д Бергельсон. Стереохимия реакций присоединения к тройной связи. Сообщение 5. Стереохимия бромирования дизамещенных ацетиленов. Л. Д Бергельсон и Л. П. Баденков в Стереохимия реакций присоединения к тройной связи. Сообщение 49. Синтез стероидных соединений и родственных им веществ. Сообщение 49. Синтез стероидных соединений и родственных им веществ. Сообщение 49. Синтез стероидных соединений и родственных им веществ. Сообщение 49. Синтез стероидных соединений и родственных им веществ. Сообщение 49. Синтез стероидных аналогов, не содержащих кольца В. А. В. Т от ч не к и й. Превращение цикленов над алкомосиликатами. Сообщение 1. Преобразование цикленов над алкомосиликатами. Сообщение 1. Преобразование цикленов над алкомосильные пламения на праве	1030 1035 1039 1044 1049 1053 1057 1066 1073 1080 1084 1104 1104
котина. Сообщение 4. Спектры поглощения N-окисей никотина и N-метилана- базина	1119
краткие сообщения	
Ф.И.Дубовицкий, В.В.Барзыкин и А.Г.Мержанов. Тепловой взрыв динитроксидиэтилнитрамина в условиях чисто конвективной теплопередачи Ф.И.Дубовицкий, Ю.И.Рубцов, В.В.Барзыкин и Г.Б.Манелис. Кинетика термического разложения динитроксидиэтилнитрамина	1124 1126

Л. X. Фрейдлин и В. З. Шарф. Исследование индикаторным методом кислотности фосфатного катализатора и ее изменения при прокаливании	1128
А. Н. Дремин и Г. А. Ададуров. Параметры детонации смесей тротил — гексоген	1130
Б. А. Арбузов и В. И. Никитина. О присоединении четыреххлористого углерода к дивинилу и пиперилену	1131
В. А. Пономаренко и Ю. П. Егоров. Колебательные частоты связей Si — Н и Si — D и электроотрицательность силильных групп	1133
В. И. И ванов, Н. Я. Леншинаи В. С. Иванова. Влияние пиранового циклана кислый гидролиз целлюлозы	1136
письма редактору	
Л. Д. Бергельсон, Юл. Г. Молотковский и М. М. Шемякин. Синтез диацетиленовых макроциклических лактонов А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, М. В. Курашев, Л. С. Полак и	1139
А.В. Гопчиев, Я. М. Паушкин, М. В. Курашев, Л. С. Полак и Л. С. Тверская. Полимеризация циклоолефинов	1140
№ 7	
неорганическая и аналитическая химия	
Б. А. Руденко, С. С. Юфит, Л. Н. Иванова и В. Ф. Кучеров. Применение метода газо-жидкостной хроматографии для анализа смесей некоторых утлеводородов	1147
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
М. М. Дубинин. Теория физической адсорбции газов и паров и адсорбционные свойства адсорбентов различной природы и пористой структуры	1153
А. А. Баландин, А. И. Кукина, И. П. Барышникова и В. Н. Ерма-кова. Контактные превращения некоторых галоидалкилов	1162
М. Г. Гоник берги И. И. Левицкий. Исследование влияния давления водорода на скорость гетерогенно-каталитической изомеризации циклогексана. Со-	1102
общение 3. Анализ причин торможения изомеризации циклогексана при повы- шении давления водорода	1171
шении давления водорода Е.Н. Миролюбов, М. М. Куртепов и Н. Д. Томашов. Изучение корро-	
зионного и электрохимического поведения нержавеющих сталей при катодной поляризации в растворах азотной кислоты. Сообщение 2. Катодные процессы	
на нержавеющих сталях в растворах азотной кислоты	1178
зионного и электрохимического поведения нержавеющих сталей при катодной поляризации в растворах азотной кислоты. Сообщение 3. Влияние состава	
сталей	1185
ние 2. Два активных центра с различными коэффициентами диффузии	1191
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
В. К. Кусков, С. Г. Федоров и С. И. Вольфкович. Синтез органических	
соединений фосфора взаимодействием фосфорного ангидрида с фенолятами алюминия	1200
Химические превращения диалкоксититаноксидов	1206
Е. И. Васильева и Р. Х. Фрейдлина. Действие азотной кислоты на соедине-	1215
ния, содержащие CCl₂=CCl группу	
этилфосфористой кислоты на парахинон и α-нафтохинон	1219
К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков и Н. Н. Соколов. Синтез кремнеор- ганических соединений на основе парадибромбензола	1224
М. А. Дмитриев, Г. А. Сокольский и И. Л. Кнунянц. Фторсодержащие β-сультоны. Сообщение 3. Взаимодействие фторсодержащих β-сультонов со	1227
спиртами Г. А. Сокольский, М. А. Дмитриев и И. Л. Кнунянц. Фторсодержащие	
 β-сультоны. Сообщение 4. Получение тетрафторэтан-β-пиросультона Л. Д. Б е р г е л ь с о н. Стереохимия реакций присоединения к тройной связи. Сообщение 7. Стереохимия гидробромирования бромацетиленов в радикальных ус- 	1231
TORNAY	1235
С. И. Завьялов, В. И. Гунар, Г. Н. Першин и С. Н. Милованова. Химия дигидрорезорцина. Сообщение 4. Синтез и бактериостатическая активность	
производных дигидрорезорцина, содержащих длинные алифатические цепи	1241
Л. А. Яновская, С. С. Юфит и В. Ф. Кучеров. Химия ацеталей. Сообщение 1. Общий метод синтеза тетраэтилацеталей β-дикарбонильных соединений	124

Н. И. Шуйкин, Н. А. Поздняки В. А. Шляпочников. Қаталическое алкилирование тетралина. Сообщение 2. Алкилирование тетралина гептеном-1. Н. И. Шуйкин и Е. Д. Тулупова. Дегидрирование бензинов и их узких фракций в контакте с никелем на различных носителях. Х. М. Миначев, Д. А. Кондратьев и О. К. Шукина. Исследование отравления платинового катализатора тиофеном в условиях реформинга. Сообщение 3. Влияние температуры и давления водорода. Б. М. Михайлов и Г. С. Тер-Саркисян. Полиеновые соединения. Сообщение 11. Несимметричные 1,6-диарилзамещенные гексатриена-1,3,5. И. Л. Котляревский и Л. И. Верещагин. Синтез пиридиновых оснований на основе винилацетилена. Сообщение 2. Получение коллидинов. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова и Н. С. Андреев. Исследование в области производных диацетилена. Сообщение 5. Синтез смешанных тиоэфиров бутадиена-1,3 и оптическое исследование различных диацетиленовых производных. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Т. М. Ушакова. Виниловые соединения в диеновом синтезе. Сообщение 3. Синтез и свойства эфиров ряда бициклогептена и диэндометиленоку агидронафталина, содержащих ароматиче-	1254 1258 1263 1267 1272
ские радикалы Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, И. В. Гусеваи Б. А. Казанский. Каталитическая полимеризация олефинов. Сообщение 11. О влиянии примесей в исходном газе и материала стенок реакционной трубки на протекание реакции полимеризации этилена на никелевых катализаторах	1286
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
С. С. Новиков, В. М. Беликов, В. Ф. Демьяненко и Л.В. Лапшина. О действии четырехокиси азота на β-нитростирол Ю. А. Титов и А. И. Кузнецова. Диеновые конденсации изопрена с несим-	1295
метричными диенофилами	1297 1298 1300
нических ацетиленовых спиртов С. С. Новиков, З. Я. Лапшина, В. А. Руденко и Л. С. Семененок. Поведение аминотетразолов в реакции Манниха Я. Л. Гольдфарб и Л. Д. Тарасова. Действие брома и трет.бутилхлорида	1302
на метил-2-фурилкетон в присутствии избытка хлористого алюминия А.И.Горбанев, Ю.М. Кесслер, В.В.Крылов, Э.С.Севастьянов и Ю.М.Поваров.О «связывании» воды ионами Б.М.Михайлов, Т.А.Щеголева и А.Н.Блохина. Реакция тетра-и.бу-	1304 1306
тилмеркаптодиборана с непредельными соединениями	1307 1309
письма редактору	
В.И. Спицын, И.Е. Михайленко, А.В. Киселев и Л.Д. Белякова. Адсорбция метанола на сульфате калия, меченном S ³⁵ . О.А. Реутов, Т.П. Карпов, Э.В. Угловаи В.А. Малянов. Об изотопном обмене между диалкилртутью и алкилмеркурбромидом	3111 1311 1312
хроника	
Общее собрание Отделения химических наук Академии наук СССР от 24 марта 1960 г	1313
№ 8	
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
С. З. Макарови Т. А. Добрынина. Синтез и изучение свойств дипергидрата перекиси лития	1321
физическая химия	
Викт. И. Спицын. Новые данные о влиянии радиоактивного излучения твердых тел и внешней радиации на некоторые гетерогенные химические процессы. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин и В. Х. Матюшенко. Определение энергий связи реагирующих атомов органических молекул с поверхностью	1325
катализатора МпО	1333
в процессе окисления этилбензола	1337

К. Е. Круглякова и Н. М. Эмануэль. Макроскопические стадии и реакции окисления пропана в присутствии хлора	1342 1348 1354 1358 1369
Б. М. Михайлов. Ковалентные радиусы углерода и проблема конъюгации	1379
Р. Х. Фрейдлина и Т. А. Кост. Действие нуклеофильных реагентов на соединения типа $[Cl(CH_0)_n CCl=]_0$	1387
л. И. Захаркин и В. В. Гавриленко. Действие серы, селена и хлоридов	
серы на алюминийтриалкилы	1391
фосфиновой кислоты и их некоторые производные	1399
Полярографическое изучение превращений фенилгидразонов некоторых альдегидов и жирноароматических кетонов в метаноле	1405
И, Л. Кичнянц, М. П. Красуская и Е. И. Мысов. Реакции фторолефинов.	
Сообщение 13. Каталитическое гидрирование перфторолефинов В. Ф. Миронов и В. В. Непомнина. Синтез алкенилсиланов присоединением	1412
метилдихлорсилана к диеновым и ацетиленовым соединениям	1419
кремнеуглеводородов с различным положением ароматического кольца относи- тельно атома кремния	1424
С. И. Завьялови Г. В. Кондратьева. Химия дигидрорезорцина. Сообщение б. О химических свойствах энольных эфиров дигидрорезорцина и его произ-	
водных Л. А. Я новская. Возможные пути синтеза веществ, близких витамину А. Л. И. Верещагин и И. Л. Котляревский. Синтез пиридиновых оснований на основе винилацетилена. Сообщение 3. Каталитический синтез 2-метил-6-	1429 1435
трет. Оутилпиридина и 2-метил-6-арилпиридинов	1440
их гидрюров состава $C_{23}-C_{27}$. Сообщение 3. Селективное гидрирование иекоторых трифенилалкилметанов	1445
М. А. Попови Н. И. Шуйкин. Қагалитический синтез нитрилов. Сообщение 3. Получение ароматических нитрилов	1451
Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева, Т. П. Добрынина, Ю. Н. Плотни- ков, Г. С. Петряева и Г. К. Гайворонская. Каталитическая дегид-	1457
рогенизация изогексанов	1491
нированного алюмосиликата при обработке носителя парами воды X. М. Миначев, М. А. Ряшенцева и Б. А. Руденко. Превращения н.гек- сана, метилциклопентана и циклогексана на рений-глиноземном катализаторе	1466
в условиях повышенного давления водорода	1471
А. Ф. Платэ и В. И. Станко. Гидрогенизация ди-(\(\frac{1}{2} \)-циклопентенил) ацетилена на Pd-, Pt-, и Ni-катализаторах	1481
А. М. Бродский, К. Л. Лавровский и Е. Д. Филатрва. О высокотемпературном дегидрировании этилбензола	1490
Н. И. Ершов, В. Р. Ерохина и Я. Т. Эйдус. Каталитическая изомеризация циклопропана в смесях с олефинами	1495
В. А. Шибнев, Т. Д. Козаренко и К. Т. Порошин. Об эфирах пептидов, содержащих <i>L</i> -пролин и глицин	1500
краткие сообщения	
Э. И. Фрекин, А. А. Прохорова, Я. М. Паушкин и А. В. Топчиев.	
Получение дибромфенилбора прямым синтезом Н.И.Шуйкин и В.В.Ан. Дегидратация тетрагидропирана на TiO ₂ —Al ₂ O ₃ Е А.Викторова, Н.И.Шуйкин и Г.С. Коростелева. Каталитический	1507 1508
синтез 2,4-дитретичноамилфенола	1510

 А. А. Чуксанова и Н. Н. Шорыгина. О действии азотной кислоты на β-гваяциловый эфир α-вератрилглицерина	1511
кислот	1512
М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. И. Плотникова. О дие- новом синтезе 1,4-дитиоэтилбутадиена-1,3 с циклопентадиеном	1514
И. Л. Кнунянц и Ю. А. Чебурков. Некоторые а-аминокислоты, содержащие трифторметильные группы	1516
Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, З. Н. Парнес и Д. Н. Курсанов. О порядке присоединения гидрида диизобутилалюминия к диметилфульвену	1518
В. А. Климова, Е. Г. Березницкая и Г. К. Мухина. Определение элементов в вольфрамсульфидных катализаторах	1520
ПИСЬМА РЕДАКТОРУ	
Б. И. Куртев, Н. М. Моллов и А. С. Ораховац. N→ О бензоильная ми-	1500
грация диастереомерных 1,2-дифенил-1-(бензоиламино) пропанолов-(3) Н. А. Васюнина, А. А. Баландин, С. В. Чепиго и Г. С. Барышева. Ка-	1522
талитическое гидрирование древесины и других растительных материалов . Л. А. Казицына, О. А. Реутови З. Ф. Бучковский. О структуре двойных	1522
диазониевых солей	1523
синтеза меркапталей и димеркапталей различных альдегидов из соответствующих ацеталей	1524
№ 9	
неорганическая и аналитическая химия	
А. И. Леонов. Влияние газовой среды на протекание физико-химических процес- сов в полупроводниковых окислах при высоких температурах	1529
физическая химия	
Л.Г.Ганиченко, М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, В. Ф. Киселев и	
К. Г. Красильников. Исследование адсорбции паров на адсорбентах с пеоднородной поверхностью. Сообщение 2. Опыты с органозамещенным сили-	
Л. К. Обухова и Н. М. Эман v эль. О составе кислот при окислении н. декана	1535
в жидкой фазе	1545
ков. Дипольные моменты литийорганических соединений алифатического ряда Ю. П. Егоров. Влияние природы заместителей у атома кремния на частоту ва-	1549
лентиого полносимметричного колебания $\mathrm{Si-C}$ в спектрах кремнеорганических соединений	1 5 53
ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
	1561
Ю. Н. Шейнкер, С. Т. Иоффеи М. И. Кабачник. Таутомерия монотнокар- боновых кислот в протолитических средах	1571
Н. А. Семенов и Р. Х. Фрейдлина. Конденсация фенолов с 1,1,1-трихлор- пропеном и 1,1,3-трихлориропеном-1	1576
Л. И Захаркини Л. П. Сорокина. Синтез 5,5-дихлорпенталиен-2,4-аля и не- которые его превращения	1583
Б. М. Михайлов и Н. С. Федотов. Борорганические соединения. Сообщение 58. О действии аминов и аммиака на диарилборхлориды	1590
Е. А. Чернышев и Н. Г. Толстикова. Бромпрование некоторых ароматических кремнеорганических соединений и резкционная способность полученных.	
бромидов Е. А. Чернышев, Э. Н. Клюкина и А. Д. Петров. Ацилирование крем-	1595
неуглеводородов и синтез кремнесодержащих а-метилстиролов	1601
ты В. А. Пономаренко, В.Г. Черкаев и Н.А. Задорожный. Особен-	1667
ности присоединения алкилхлоркремнегидридов к ненасыщенным соедине-	1610
15 М. Михайлов и В.Г. Киселев. Радиационю-кимические превращения органических веществ. Сообщение 4. Окисление этилена кислородом под	
влиянием быстрых электронов	1619

 И. Л. Котляревский и Л. И. Верещагин. Синтез пиридиновых оснований на основе винилацетилена. Сообщение 4. О конденсации вторичных винилэтинилкарбинолов с аммиаком Л. И. Верещагин и И. Л. Котляревский. Синтез пиридиновых оснований на основе винилацетилена. Сообщение 5. Конденсация кетонов с метилвинилкетоном и аммиаком А. А. Ахрем и И. Г. Завельская. Исследование в области синтеза и стереохимии аналогов кортикостероидов. Сообщение 10. Синтез и превращения 3-кето-7-метокси-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрена С. Н. Ананченко, И. В. Березин и И. В. Торгов. ИК-спектры производных циклогександиона-1,3 в области 1750 см⁻¹ С. Н. Ананченко и И. В. Торгов. Конденсация 2-метил-3-винил-∆²-циклогексенона и 3-винил-∆²-циклогексенона с дигидрорезорцином и метилдигидрорезорцином и циклизация образующихся трикетонов в производные гидрофенантрена С. С. Юфит и В. Ф. Кучеров. Химия ацеталей. Сообщение 2. Взаимодействие ацеталя уксусного альдегида с дикетеном и с ацетоуксусным эфиром 	1632 1632 1637 1644 1649 1658
Н.И. Шуйкин и Г.К. Василевская. Каталитическая дегидратация α-изо- бутилтетрагидрофурана	1664
Д. И. Димитров. Влияние среды на направление окислительного расщепления н.бутилбензола и толуола	1668
Б. Л. Ерусалимский, А. П. Қавуненко и Б. А. Долгоплоск. Реак- ции свободных радикалов в растворах. Сообщение 17. Влияние вязкости среды на первичную рекомбинацию свободных радикалов В. М. Беликов, С. Г. Майрановский, Ц. Б. Корчемная, С. С. Нови-	1672
ков и В. А. Климова. Таутомерия нитросоединений. Сообщение 1. Изучение механизма таутомерных превращений фенилнитрометана М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов. Исследования в области химических превращений непредельных и высокомолекулярных соединений. Сооб-	1675
щение 15. Сополимеризация некоторых простых дивиниловых эфиров с метакриловой кислотой	1681 1687
краткие сообщения	
 И. Л. Кнунянц, В. В. Шокинаи Н. Д. Кулешова. Присоединение галоидоводородов к фторолефинам Г. А. Швехгеймер. О получении β-аминоэтилового эфира диметилэтинилкар-бинола. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик и М. Л. Кирмалова. Расщепление сульфидов ряда тиофена натрием в жидком аммиаке. С. З. Тайн и М. Л. Гольдфарб. Новый синтее инключение дукалим. 	1693 1695 1696
С. З. Тайц и Я. Л. Гольдфар б. Новый синтез циклопентадеканона (экзальтона) Л. Х. Фрейдлин и В. З. Шарф. О двух путях ступенчатой дегидратации бутандиола-1,4 в дивинил на трикальцийфосфатном катализаторе К. Т. Порошин и Вяч. И. Максимов. Новый метод синтеза, N.N-дибензил-DL-фенилаланина и N-N-дибензил-DL-аланина С. С. Заводнов и П. А. Крюков. О величине второй константы диссоциации сероводородной кислоты И. А. Гурвич, Т. В. Илюхина и В. Ф. Кучеров. Стереохимия диеновой конденсации транс-1-винил-6-кето-9-метил-Δ1-окталина с хичоном и синтез dl-3β, 17, αβ-диокси-18-нор-D-гомоандростана В. И. Словецкий, В. А. Шляпочников, К. К. Бабиевский и С. С. Новиков. Определение числа нитрогрупп в полинитроалканах А. Н. Несмеянов, В. Н. Виноградова и Л. Г. Макарова. Получение ароматических соединений селена через арилдиазонийборфториды К. А. Андрканов и Н. В. Делазари. О реакциях триметилсилокситрихлортитана со спиртами М. Г. Гоникберг и Б. С. Эльянов. Изучение реакции пиридина с йодистым этилом в н.пропиловом и н.бутиловом спиртах при давлениях до 200 кГ/см²	1698 4700 1702 1704 1706 1709 1710 1712 1713
тона) Л. Х. Фрейдлин и В.З. Шарф. О двух путях ступенчатой дегидратации бутандиола-1,4 в дивинил на трикальщийфосфатном катализаторе. К. Т. Порошин и Вяч. И. Максимов. Новый метод синтеза, N,N-дибензил-DL-фенилаланина и N-N-дибензил-DL-аланина. С. С. Заводнов и П. А. Крюков. О величине второй константы диссоциации сероводородной кислоты. И. А. Гурвич, Т. В. Илюхина и В.Ф. Кучеров. Стереохимия диеновой конденсации транс-1-винил-6-кето-9-метил-Δ1-окталина с хиноном и синтез d1-3β, 17, αβ-диокси-18-нор-D-гомоандростана. В. И. Словецкий, В. А. Шляпочников, К. К. Бабиевский и С. С. Новиков. Определение числа нитрогрупп в полинитроалканах. А. Н. Несмеянов, В. Н. Виноградова и Л. Г. Макарова. Получение ароматических соединений селена через арилдиазонийборфториды. К. А. Андрианов и Н. В. Делазари. О реакциях триметилсилокситрихлортитана со спиртами. М. Г. Гоникберг и Б. С. Эльянов. Изучение реакции пиридина с йодистым этилом в нпропиловом и н.бутиловом спиртах при давлениях до 200 кГ/см²	1700 1702 1704 1706 1709 1710
тона) Л. Х. Фрейдлин и В.З. Шарф. О двух путях ступенчатой дегидратации бутандиола-1,4 в дивинил на трикальщийфосфатном катализаторе. К. Т. Порошин и Вяч. И. Максимов. Новый метод синтеза, N,N-дибензил-DL-фенилаланина и N-N-дибензил-DL-аланина. С. С. Заводнов и П. А. Крюков. О величине второй константы диссоциации сероводородной кислоты. И. А. Гурвич, Т. В. Илюхина и В.Ф. Кучеров. Стереохимия диеновой конденсации транс-1-винил-6-кето-9-метил-Δ1-окталина с хичоном и синтез dl-3β, 17, αβ-диокси-18-нор-D-гомоандростана. В. И. Словецкий, В. А. Шляпочников, К. К. Бабиевский и С. С. Новиков. Определение числа нитрогрупп в полинитроалканах. А. Н. Несмеянов, В. Н. Виноградова и Л. Г. Макарова. Получение ароматических соединений селена через арилдиазонийборфториды. К. А. Андрканов и Н. В. Делазари. О реакциях триметилсилокситрихлортитана со спиртами. М. Г. Гоникберг и Б. С. Эльянов. Изучение реакции пиридина с йодистым этилом в нпропиловом и н.бутиловом спиртах при давлениях до 200 кГ/см²	1700 1702 1704 1706 1709 1710

ХРОНИКА

хроника	
Годичное Общее собрание Отделения химических наук Академии наук СССР 23 февраля 1960 г	1718 1720 1723
. № 10	
Июльский пленум ЦК КПСС и наши новые задачи	1729
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
С. 3. Макаров и А. А. Вахрушев. Термический распад хлористого хромила и образование полихромилдихлоридов $(CrO_2)_nCl_2$	1731
физическая химия	
М. М. Дубинин. Исследование адсорбции паров на адсорбентах с неоднородной поверхностью. Сообщение 3. Анализ экспериментальных данных для силикателей с химически модифицированной поверхностью А. А. Баландин, В. А. Ферапонтов и А. А. Толстопятова. О способности окиси кадмия каталитически дегидрировать углеводороды. Н. И. Медведева, М. Б. Нейман п. Е. С. Торсуева. Скорость термического разложения этана в условиях равновесия и вдали от равновесия Ф. И. Дубовицкий, Ю. И. Рубцов и Г. Б. Манелис. Кинетика тепловыделения при термическом разложении тетрила	1739 1751 1759 1763
органическая и биологическая химия	
 Б. А. Арбузов и Д. Х. Ярмухаметова. Синтез гетероциклических соединений с фосфором в кольце. Сообщение 1. Синтез производных оксаи дноксаоксидофосфоринана. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова и М. А. Зверева. Эфиры β-кетофосфиновых кислот. Сообщение 6. О продуктах взаимодействия хлор- и бромацетона с диэтнловым эфиром этилфосфинистой кислоты и натриевой солью моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты. Г. Х. Камай и Н. А. Чадаева. О фуриловых эфирах некоторых кислот трех- 	1767 1772 1779
валентного мышьяка С. С. Новиков, Л. И. Хмельницкий и О. В. Лебедев. Взаимодействие N ₂ O ₄ с органическими соединениями. Сообщение 4. Превращение нитрометильной группы в тринитрометильную С.Г. Майрановский, В.М. Беликов, Ц.Б. Корчемная, В.А. Климова и С. С. Новиков. Таутомерия нитросоединений. Сообщение 2. Полярографическое исследование кинетики таутомерных превращений фенил-	1783
В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев и Л. К. Лысанчук. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 33. Стереохимия и некоторые превращения аддукта 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина	1787 1796
области стереохимии циклических соединений. Сообщение 34. Превращения полуэфиров трициклических дикарбоновых кислот и конформации цис-син-7-метокси-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрен-1,2-дикарбоновой кислоты . Ю. А. Титов и А. И. Кузнецова. Структурная направленность диеновых	1804
конденсаций бутадиен-І-карбоновой кислоты с акриловой кислотой и стиро- лом	1810
	1815
нобутан-1-олов и их сложных эфиров	1820
нил-β-пропиотиолактона	1825
N-замещенными формамидами и хлорокисью фосфора	1828
Б.П. Федоров и Ф.М. Стоянович. Синтезы некоторых альдегидов из сульфидов ряда тиофена:	1834

 X М. Миначев, М. А. Ряшенцева и Н. И. Шуйкин. Каталитические превращения циклогексана, метилциклопентана и н. гексана на палладий-глиноземном катализаторе в условиях повышенных температуры и давления водорода. Ал. А. Петров, С. Р. Сергиенко, А. Л. Цедилина, П. И. Санин, Е. А. Никитская и Н. А. Нечитайло. Синтез и свойства высокомолекулярных углеводородов смешанного строения. Сообщение 1. Синтез углеводородов состава С24. С. С. Новиков, Г. А. Швехгеймер и А. А. Дудинская. Конденсация гексахлорциклопентадиена с ненасышенными нитросоединениями. Л. Х. Фрейдлин и В. З. Шарф. Кинетика дегидратации спиртов на трехзамещенном фосфате кальция и его дезактивирование органическими основа- 	1838 1844 1848 1858
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
 Г. А. Швехгеймер. Получение дегидроморфолинов из β-пианэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов. Б. М. Михайлов и Ю. Н. Бубнов. О каталитическом действии меркаптанов на превращения бортриалкилов под влиянием аммиака, аминов и спиртов. А. П. Мещеряков и И. Е. Долгий. О влиянии температуры на реакцию алкенов с диазоуксусным эфиром в присутствии сульфата меди как катализатора. С. С. Новиков, М. С. Бурмистрова и В. П. Горелик. Конденсация нитроалканов с 2.2-диметил-β-оксипропионовым и с 2,2-диметил-β-оксимасляным альдегидами. Л. Х. Фрейдлин, А. Д. Петров, Т. А. Сладкова и В. М. Вдовин. Каталитическое гидрирование кремнесодержащих β- и γ-нитрилов. Б. А. Арбузов и Д. Х. Ярмухаметова. Синтез некоторых смешанных эфиров тиофосфорной кислоты. Б. М. Михайлов и Ю. Н. Бубнов. Внутрикомплексные ацетилацетонаты диалкилаборных кислот. Б. М. Михайлов и Г. С. Тер-Саркисян. Конденсация меркапталей. Б. М. Михайлов и Г. С. Тер-Саркисян. Конденсация меркапталей с винилэтиловым эфиром. Н. И. Шуйкин и Тянь Син-хуа. Некоторые вопросы механизма превращений метилциклогексана на никель-глиноземном катализаторе при повышенном давлении водорода. Н. Я. Леншина, В. С. Иванова и В. И. Иванов. Окисление дикарбоксицеллюлозы окислами азота. Л. И. Захаркин и В. И. Станко. Простой синтез триаллилобора и некоторые его превращения. А. А. хрем, С. Гержманек, К. Сыгора и И. Г. Завельская. О новом 	1868 1870 1872 1874 1876 1878 1881 1888 1888 1891 1894 1894 1896
ПИСЬМА РЕДАКТОРУ	
М. Ф. Шостаковский, А.В. Богданова, Г.И. Плотникова и А.Н. Долгих. Способ получения меркаптолов и тритноалкиловых эфиров ортомуравьной кислоты К.Т. Порошин, Ю.И. Хургин и Н.И. Прохорова. Гидролиз р-нитрофенилацетата в присутствии N-карбобензоксиаспарагилсерилглицина. К.К. Пивницкий и И.В. Торгов. Сингез 2-этиленкеталя анти-транс-Δ¹ододекагидрофенантриентриона-2,5,8 М.Е.Вольпин и Д. Н. Курсанов. Германиевый аналог карбенов. Б.М. Михайлов и Л.С. Поваров. Реакции 1,3-дноксоланов с α,β-нена-	1900 1901 1901 1902 1903

№ 11

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

TEOT THE TEOTORY AT THE TEOTORY ATTENTION	
С. З. Макаров, Т. И. Арнольд, Н. Н. Стасевич и Е. В. Шорина. Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 21. Тройная система $Cu(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$	1913
физическая химия	
Л. И. Авраменко и Л. М. Постников. Кинетика и механизм взаимодействия метильных радикалов с молекулярным кислородом	1921
ложении изопропилового, н.гексилового спиртов и циклогексанола на катализаторе медь-силикагель	1937
С. Е. Бреслер, А. И. Егоров и Б. П. Константинов. Теория и практика непрерывной хроматографии	1985
. H. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселеви И. А. Лыгина. Адсорбция и теплота адсорбции н.пентана и н.гексана на сульфате бария	1948
Е. А. Леонтьев и В. М. Лукьянович. Электронно-микроскопическое ис- следование пористой структуры активных углей при помощи метода реплик Ю.Т. Стручков. Кристаллическая и молекулярная структура фениларсоновой	1955
кислоты	1964
органическая и биологическая химия	
А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Н. А. Семенов. Синтез дикарбоновых кислот типа $HOOC(CH_2) {}_m C_0 H_4(CH_2) {}_n COOH$	1969
ниев в нитробензоле и этилбензоате в присутствии свободного металла-порошка меди	1974
финовых кислот. Сообщение 7. О продуктах взаимодействия α-хлорциклогек- санона с диэтиловым эфиром этилфосфинистой кислоты и натриевой солью	1001
моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты П. И. Алимови О. Н. Федорова. Синтезы и свойства некоторых ди-N-замс-	1981
щенных амидофосфатов	
фторвинильные производные неметаллов	1991
том	1998
рация изомеров 7-метокси-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен-1,2-дикарбо- новой кислоты с цис-сочленением циклов	2003
цина. Сообщение 6. Новый путь синтеза производных фенантрена на основе	2009
дигидрорезорцина Н. И. Шуйкин и Тянь Син-хуа. Деметилирование метилциклогексана в	2014
контакте с никелевыми катализаторами под давлением водорода	1011
и получение арилнитрометанов из них. Одностадийный синтез арилтринитрометанов из арилальдоксимов	2019
С. С. Новиков и Г. А. Швехгеймер. Новый путь синтеза В-галоиднитро-алканов	2026
В. Н. Сеткина и Д. Н. Курсанов. Реакция изотопного обмена водорода галоидных алкилов. Сообщение 1. Водородный обмен третичного бутилхлорида в беззодной уксусной кислоте в присутствии апротонных кислот	2032
Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефедов. О каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами и их гидрополимеризации под действием окиси углерода и водорода. Сообщение 29. Об отношении 2,4,4-триметилпентена-1 к гидроконденсационному катализу	2037
краткие сообщения	
А.П. Мещеряков и В.Г. Глуховцев. Виниловые эфиры метил- и диметилциклопропилкарбинолов	2042
люлозы на устойчивость ацетальной связи в кислой среде на модельных соединениях	2044

 Н. И. Шуйкини Тянь Син-хуа. Гидрогенолизалканов состава С7 в присутствии никельглиноземного катализатора под давлением водорода Е. А. Викторова, Н. И. Шуйкини Э. И. Полянская. Циклоалкенилирование фенола циклогексадиеном-1,3 С. Г. Энтелис, Г. В. Коровина и Н. М. Чирков. Функция кислотности растворов пропилена в водной серной кислоте М. А. Дмитриев, П. Т. Артеев, Г. А. Сокольский и И. Л. Кнунянц. Серусодержащие лактамы и их полимеры Л. Х. Фрейдлин и В. Э. Шарф. О последовательном отщеплении спиртовых групп 3,7-диметилоктандиола-1,7 на трикальцийфосфатном катализаторе С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, С. Н. Шведова и В. И. Гулевская. Конденсация гем-динитроалканов с алифатическими альдегидами и аминами В. Ф. Миронов и Н. Г. Максимова. Синтез непредельных кремнеорганических соединений на основе пропартилового спирта С. С. Новиков и Г. А. Швехгеймер. Получение ароматических нитрокетонов и нитронитрилов реакцией Виттига А. К. Пикаеви П. Я. Глазунов. Влияние концентрации раствора на радиационный выход окисления двухвалентного железа при высоких мощностях дозы облучения Л. Талабан и К. Д. Неницеску. Ультрафнолетовый спектр поглощения хлората пирилия 	2046 2048 2050 2053 2055 2056 2059 2061 2063
ПИСЬМА РЕДАКТОРУ	
В. Ф. Миронов, Н. Г. Джуринская и А. Д. Петров. Взаимодействие аллилгалогенидов с трихлоргерманом	2066 2067 2068
№ 12	
ow 12	
С. З. Макаров. Николай Семенович Курнаков (к 100-летию со дня рождения Анатолий Федорович Капустинский (некролог)	2073 2080
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ЛНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
А. В. Капустинский М. С. Стаханова и В. А. Василев. Плотности и теплоемкости смешанных водных растворов хлоридов лития и калия при 25° С.З. Макаров, Т.И. Арнольд, Н.Н.Стасевичи Е.В. Шорина. Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 22. Термический анализ перекисных соединений меди	2082
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
А. А. Баландин, А. А. Толстопятова и И.Р.Коненко. Исследование каталитических превращений изопропилового спирта и циклических углеводородов на двуокиси титана (анатаз) при помощи дифференциальной термопары	2096
Ю. А. Ершов, В.Б. Миллер, М.Б. Нейман и М.Г. Гоник берг. Кинетика реакции n -С $_2$ Н $_7$ Ј+К $_J$ В неводных растворителях при давления до	
3000 кГ/см .А. М. Рубинштейн, Ю. А. Эльтеков и Т. Р. Брусва. Адсорбционное ис-	2103
следование моногидрата окиси алюминия и у-окиси алюминия	2107
ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
С. Н. Данилов. О механизме реакций внутримолекулярного окисления-восста-	
новления в группе а-окси- и а-галогенокарбонильных соединений	2118
эфирах фосфористой кислоты с этиловым эфиром α-винной кислоты Н.П.Гречкин и Р.Р.Шагидуллин. Фосфорорганические производные этиленимина. Сообщение 3. Присоединение кислот к этиленамидам кислот фос-	2127
фора	2135
ских соединений дегидрохлорированием у-хлоралкилсиланхлоридов Е. А. Чернышев, В. Ф. Миронов и А. Д. Петров. Новый метод получения	2140
кремнеорганических мономеров высокотемпературной конденсацией хлори-	0147

В. Н. Згонник, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев и Б. А. Долгоплоск. Реакции металлоорганических соединений с солями тяжелых металлов. Сообщение 4. Взаимодействие литийэтила с треххлористым титаном И. Л. Кнунянци Ю. А. Чебурков. Ненасыщенные кислоты, содержащие три-	2157
фторметильные группы. Сообщение 1. Поляризация двойной связи в ββ-дитрифторметилакриловой кислоте И. Л. К н v н я н ц и Ю. А. Ч е б v р к о в. Ненасышенные кислоты солержащие	2162
трифторметильные группы. Сообщение 2. Свободно-радикальное присоединение бромистого водорода в β,β-дитрифторметилакриловой кислоте	2168
вом катализаторе	2173 .
получении циклогентатриена Л. А. Яновская и В. Ф. Кучеров. Химия ацеталей. Сообщение 3. Взаимо-	2178
действие тетраэтилацеталей малонового и метилмалонового диальдегидов с винилэтиловыми и пропениловым эфирами	2184
ностей и механизма циклизации изопреноидов. Сообщение 2. Циклизация цис- и транс-геранилацетонов	2193
некоторых ацетиленовых спиртов и их ацетатов	2201
Я.Л.Гольдфарб и В.В.Киселева. О продуктах гидрирования 1-метил- 5-[4'-метиламинобутенил-(1)]пиридона-2	2208
Кинетика и химизм поликонденсации эфиров скламнокислот и пептидов. Сообщение 12. Поликонденсация этилового эфира глицилглицина	2215
углерода с олефинами. Сообщение 30. Влияние соотношения компонентов исходной смеси на процесс гидрополимеризации изобутилена при совместном действии водорода и окиси углерода	2220
А.Б.Воль-Эпштейн, М.К.Дьяковаи В.В.Суровцева. К вопросу превращения при каталитической гидрогенизации органических соединений с	0000
четвертичным углеродным атомом	2230
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Ф. И. Дубовицкий. Горение вторичных взрывчатых веществ под высоким давлением до 1000 кГ/см². Ю. А. Эльтеков О характере пористости хромогелей. Я. Л. Гольдфарб и Ю. Б. Волькенштей. н. О составе смеси продуктов хлорметилирования 2-ацетотиенона в присутствии избытка хлористого алю-	223 4 223 6
миния и синтез 4- и 5-формил- и 4- и 5-оксиметил-2-ацетотиенонов	2238 2240
при высоких давлениях	2242
сутствии триэтилалюминия	2244
алюминийдигидрида в качестве восстановителя	2247
эфиров алкилтиоборных кислот	
спектров	2249
ность воды в системе $H_2O-H_2SO_4-i$ - C_3H_7OH	.2252
и рутеноцена йодом	225 4 225 7
магниййодида с кетоокисями стероидов Л. Х. Фрейдлин, И. Ф. Жукова и В. Ф. Миронов. Исследование скорости гидрирования винильных и аллильных соединений углерода, кремния, германия и олова на скелетном никелевом катализаторе	2258
.А. Т. Балабан. К вопросу о систематизации типов тройных связеи	2260
письма редактору	
В. Н. Масюков и Л. М. Цукерник. О статье проф. В. К. Семенченко «О двух предельных случаях термодинамического равновесия»	2262
Содержание за 1960 год	2269 2282 2290

известия академии наук ссср ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960. № 12

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авгуль Н. Н., Березин Г. И., Киселев А. В. и Лыгина И. А., № 11, 1948. Авраменко Л. И. и Колесникова Р. В., № 3, 561, № 5, 806; № 6, 989 — Постников Л. М., № 11, 1921
 Агрономов А. Е., см. Фрейдлин Л. Х. Ададуров Г. А., см. Дремин А. Н. Акимов В. М., см. Рубинштейн А. М. — Слинкин А. А., Креталова Л. Д. и Рубинштейн А. М., № 4, 624 Алашев Ф. Д., см. Майрановский С. Г. см. Шкурина Т. Н. Александрова Л. С. и Чмутов К. В., № 5, Алексанян В. Т. см. Платэ А. Ф. — Стерин Х. Е., Либерман А. Л., Луки-на М. Ю., Тайц Г. С., Тарасова Г. А. и Терентьева Е. М., № 1, 84 Алимов П. И. и Федорова О. Н., № 11, 1985 Амин Г. С., см. Джоши Уша Г. Ан В. В., см. Шуйкин Н. И. Ананченко С. Н., Березин И. В. и Торгов И. В., № 9, 1644 — Торгов И. В., № 9, 1649 Ананьев П. Г., см. Топчиев А. В. Андреев В. М., см. Кучеров В. Ф. — Лысанчук Л. К. и Кучеров В. Ф., № 10, Андреев Д. Н., № 2, 237 Андреев Н. С., Порай-Кошиц Е. А. и Соко-лов Ю. Г., № 4, 636 - см. Шостаковский М. Ф. – см. Шуйкин Н. И. Андрианов К. А., Гашникова Н. П. и Аснович Э. З., № 5, 857 — Делазари Н. В., № 9, 1712 — Никитенков В. Е. и Соколов Н. Н., № 7, — Якушкина С. Е., № 3, 457 Андрущенко Н. К., см. Шишаков Н. А. Аникина Г. Н., см. Топчиев А. В. Арбузов А. Е., Зороастрова В. М. и Мясоедова Т. Н., № 12, 2127 - см. Китаев Ю. П. Арбузов Б. А., Виноградова В. С. и Зверева М. А., № 10, 1772, № 11, 1981 — Полежаева Н. А., № 5, 832 — Дианова (Ухватова) Э. Н., № 8, 1399 — Зороастрова В. М., № 6, 1030 — Коновалов А. И., № 1, 68
— Никитина В. И., № 6, 1131
— Полежаева Н. А. и Виноградова В. С., № 7, 1219 — Ярмухаметова Д. Х., № 10, 1767, 1881 Арбузова И. А., см. Ростовский Е. Н. Арнольд Т. И., см. Макаров С. З.

Артеев П. Т., см. Дмитриев М. А. Асанов Усен, см. Шишаков Н. А.

Атрэя Б. Д., см. Багадур Кришна

Аснович Э. З., см. Андрианов К. А.

Ахрем А. А., № 4, 693 — см. Батуев М. И. - Гержманек С., Сыгора К. и Завельская И. Г., № 10, 1898 — Завельская И. Г., № 2, 377, № 9, 1637 Бабаева А. А., Майзус З. К. и Эмануэль Н. М., № 7, 976 Бабиевский К. К., см. Новиков С. С. - см. Словекций В. И. Багадур Кришна и Атрэя Б. Д., № 4, 745 Баденкова Л. П., см. Бергельсон Л. Д. Байкова Р. И., см. Шостаковский М. Ф. Балабан А. Т., № 12, 2260 Балабан А. Т. и Неницеску К. Д., № 11, Балабуха В. С., см. Кабачник М. И. Баландин А. А., см. Богданова О. К Брусов И. И. и Полковников Б. Д., № 1, — см. Васюнина Н. А. — см. Клабуновский Е. И. — Клабуновский Е. И., Оберемок-Якубова А. П. и Брусов И. И., № 5, 784 — Кукина А. И., Барышникова И. П. и Ермакова В. Н. № 7, 1162
— см. Леви Г. И.
— Броуде Е. Л., № 3, 614 см. Руденко А. П. — и Соколова Н. П., № 3, 398 — см. Стегнер Г. --- см. Толстопятова А. Коненко И. Р., № 12, 2196
 Ферапонтов В. А. и Толстопятова А. А., № 10, 1751 см. Фрейдлин Л. Х. Баранецкая Н. К., см. Качкурова И. Я. Баранецкая П. К., см. Качкурова И. Я. Барашкова Н. В., см. Майрановский С. Г. Барбье М. и Завьялов С. И., № 7, 1309 Барзыкин В. В., см. Дубовицкий Ф. И. Барышева Г. С., см. Васюнина Н. А. Барышникова И. П., см. Баландин А. А. Батуев М. И., № 3, 558 - Ахрем А. А. и Матвеева А. Д., № 3, 538). 556, № 12, 2201 Бах Н. А. и Битюков В. Д., № 8, 1358 Белецкая И. П., см. Реугов О. А. Беликов В. М., см. Майрановский С. Г. — Майрановский С. Г., Корчемная Ц. Б., Новиков С. С. и Климова В. А., № 9, 1675. – см. Новиков С. С. Беликова Н. А., см. Платэ А. Ф. Белявский А. Б., см. Фрейдлина Р. Х. Белякова Л. Д., см. Спицын В. И. Бергельсон Л. Д., № 6, 1066, № 7, 1235 — Баденкова Л. П., № 6, 1073 — Вавер В. А. и Шемякин М. М., № 10, 1900 Молотковский Юл. Г. и Шемякин М. М.,. № 6, 1139 - см. Назаров И. Н. Березин Г. И., см. Авгуль Н. Н. Березин И. В., см. Ананченко С. Н.

Березницкая Е. Г., см. Климова В. А. Берлин А. М., см. Несмеянов А. Н. Битюков В. Д., см. Бах Н. А. Блохина А. Н., см. Михайлов Б. М. Боболев В. К. и Болховитинов Л. Г., № 4, Богатова Э. С., см. Бочвар Д. А. Богданова А. В., см. Шостаковский М. Ф. Богданова О. К., Щеглова А. П. и Баландин

А. А., № 2, 353, 357. Болховитинов Л. Г., см. Боболев В. К.

Бондарь И. А., см. Торопов Н. А. Борисов А. А., см. Когарко С. М. Борисов А. Е., см. Несменнов А. Н. Борунова Н. В., см. Фрейдлин Л. Х. Бочвар Д. А., Богатова Э. С. и Чистяков (А. Л., № 3, 569

Брайнина Э. М., см. Фрейдлина Р. Х

- Фрейдлина Р. X. и Несмеянов А. Н., № 1,

Бреслер С. Е., Егоров А. И. и Константинов Б. П., № 11, 1938 Бродский А. М., Лавровский К. П. и Филатова Е. Д., № 8, 1490

Броуде Е. Л., см. Баландин А. А. Бруева Т. Р., см. Рубинштейн А. М. Брусов И. И., см. Баландин А. А. Бубнов Ю. Н., см. Михайлов Б. М.

Бугоркова А А., Миронов В. Ф. и Петров А. Д., № 3, 474

Бурмистрова М. С., см. Новиков С. С. Бухаров В. Г. и Позднякова Т. Е., № 6, 1108 Бучковский З. Ф., см. Қазицына Л. А. Быков В. Т., Непомнящий Л. Б. и Сушин В. Н., № 3, 385

Вавер В. А., см. Бергельсой Л. Д. - см. Михайлов Б. M.

Ваграмян А. Т. и Попков А. П., № 5, 816

Вайчунайте Б. К., см. Шемякин М. М. Василевская Г. К., см. Шуйкин Н. И. Васильев А. Ф., см. Завьялов С. И. Васильев Р. Ф., Козлова З. Г., Чуч

Чучукина Л. Г., Шляпинтох В. Я. и Н. М. Эмануэль,

№ 8, 1337

Васильева В. Н., Талалаева Т. В., Гурьянова Е. Н. и Кочешков К. А., № 8, 1549 Васильева Е. И. и Фрейдлина Р. Х., № 7,

Васьковский В. Е., см. Кочетков Н. К. Васюнина Н. А., Баландин А. А., Чепиго С. В. и Барышева Г. С., № 8, 1522 Вахрушев А. А., см. Макаров С. З.

Вдовин В. М., см. Петров А. Д.

— см. Фрейдлин Л. Х. Верещагин Л. И. и Котляревский И. Л., № 8, 1440, № 9, 1632

- см. Котляревский И. Л.

Викторова Е. А., Шуйкин Н. И. и Коросте-

лева Г. С., № 8, 1510

— Полянская Э. И., № 11, 2048
Виноградова В. Н., см. Несмеянов А. Н. Виноградова В. С., см. Арбузов Б. А. Виноградова Л. П. и Завьялов С. И., № 9,

Воль-Эпштейн А. Б., Дьякова М. К. и Суров-цева В. В., № 12, 2230.

Волькенштейн Ю. Б., см. Гольдфарб Я. Л. Вольпин М. Е., см. Китайгородский А. И. — Курсанов Д. Н., № 10, 1903 — см. Парнес З. Н.

— — Курсанов Д. Н., № 5, 951 Вольфкович С. И., см. Кусков В. К. Воробьев В. Д., см. Петров А. Д. Воронков М. Г., см. Долгов Б. Н. см. Орлов Н. Ф. — Рабкина С. М., № 12, 2240

Воротникова Л. А., см. Кочетков Н. К. Гавриленко В. В., см. Захаркин Л. И. Гаврилова А. Е. и Гоникберг М. Г., № 2,

Гайваронская Г. К., см. Назарова Н. М. - см. Шуйкин Н. И.

Гамбарян Н. П., см. Кнунянц И. Л. Ганиченко Л. Г., Дубинин М. М., Завери-на Е. Д., Киселев В. Ф. и Красильников К. Г., № 9, 1535

Гашникова Н. П., см. Андрианов К. А. Геллер Н. М., см. Кропачев В. А. Гержманек С., см. Ахрем А. А. Герман Л. С., см. Кнунянц И. Л.

Гладышевская В. А., см. Шостаковский

Глазунов П. Я., см. Пикаев А. К. Глуховцев В. Г., см. Мещеряков А. П. Глущкова Н. Е., см. Долгов Б. Н. Годовикова Т. И., см. Новиков С. С. Гольдфарб Я. Л. и Волькенштейн Ю. Б., № 12, 2238

Калик М. А. и Кирмалова М. Л., № 9,

1696

— Киселева В. В., № 3, 565, № 12, 2208 — см. Тайц С. З.

— Тарасова Л. Д., № 7, 1304

— см. Шкурина Т. Н. Гоникберг М. Г., см. Гаврилова А. Е.

— Гуан-нянь Ли, № 3, 498
 — см. Ершов Ю. А.

— Левицкий И. И., № 7, 1171

— см. Левицкий И. И — Эльянов Б. С., № 3, 413, № 4, 629, № 9,

1713 Горбанев А. И. и Кесслер Ю. М., № 1, 140 — — Крылов В. В., Севастьянов Э. С. и Поваров Ю. М., № 7, 1306 — — Поваров Ю. М., Севастьянов Э. С. и Крылов В. В., № 3, 570

Горбань А. К., № 4, 759 Горелик В. П., см. Новиков С. С. Горшков В. И., см. Фрейдлин Л. Х.

Гостунская И. В., Тюнькина Н. И. и Казанский Б. А., № 1, 132 Гращенко И. И., см. Руденко А. П.

Гречкин Н. П. и Шагидуллин Р. Р., № 12,

Гуан-нянь Ли, см. Гокинберг М. Г. Гулевская В. И., см. Новиков С. С.

Гунар В. И. и Завьялов С. И., № 5, 937 — Кротов А. И., № 3, 535 — см. Завьялов С. И. Гурвич И. А., Илюхина Т. В. и Кучеров В. Ф., № 9, 1706 Гуръянова Е. Н., см. Васильева В. Н.

Гусев С. С., см. Иванов В. И.

Гусева И. В., см. Эйдус Я. Т. Данилов С. Н., № 12, 2118 Дебабов В. Г., см. Порошин К. Т. Делазари Н. В., см. Андрианов К. А.

Демьяненко В. Ф., см. Новиков С. С. Денисов Е. Т., № 1, 53, № 2, 195, № 5, 812,

№ 7, 1298 Джоши Уша Г и Амин Г. С., № 2, 267 Джуринская Н. Г., см. Миронов В. Ф. Дианова (Ухватова) Э. Н. см. Арбузов Б. А. Димитров Д. И., № 9, 1668

Дмитриевский Н. Н., см. Топчиев А. В. Дмитриев М. А., Артеев П. Т., Сокольский Г. А. и Кнунянц И. Л., № 11, 2053 — см. Сокольский Г. А. — Кнунянц И. Л., № 5, 847, № 6, 1035, № 7, 1227 Дмитриева М. Г., см. Порошин К. Т. Добрынина Т. А., № 6, 961 - см. Макаров С. З. Добрынина Т. П., см. Тимофеева Е. А. - см. Шуйкин Н. И. — см. Пункан П. И. Долгая М. Е., см. Чернышев Е. А. Долгая М. Е., см. Мещеряков А. П. Долгих А. Н., см. Шостаковский М. Ф. Долгов Б. Н., № 9, 1723 — Глушкова Н. Е. и Харитонов Н. П., № 2, — см. Орлов Н. Ф. — Сергеева З. И., Зубкова Н. А., Матвеева З. М. и Воронков М. Г., № 5, 951 Долгоплоск Б. А., см. Ерусалимский Б. Л. — Ерусалимский Б. Л., Куреньгина Т. Н. и Тинякова Е. И., № 2, 311 – см. Згонник В. Н. - см. Кропачев В. А. — см. Кропачев Б. А. — см. Фо-сун Ван Доманина О. Н., см. Прилежаева Е. Н. Дремин А. Н. и Ададуров Г. А., № 6, 1130 Дубинин М. М., № 7, 1153, № 10, 1739 — см. Ганиченко Л. Г. — см. Ганиченко Л. Г. - Жуковская Е. Г., Заверина Е. Д., № 6, 966 — — Заверина Е. Д., Неймарк И. Е. и Шейнфайн Р. Ю., № 4, 588 — см. Москвитин Н. Н. Дубовицкий Ф. И., № 12, 2234 — Барзыкин В. В. и Мержанов А. Г., № 6, — Рубцов Ю. И., Барзыкин В. В. и Манелис Г. Б., № 6, 1126
— — Манелис Г. Б., № 10, 1763
Дудинская А. А., см. Новиков С. С. Дулов А. А., см. Котляревский И. Л. Думанский А. В., № 7 Дьякова М. К., см. Воль-Эпштейн А. Б. Дяткин Б. Л., см. Кнунянц И. Л. Евдокимов В. И. и Морозов И. С., № 1, C., № 1, 147 Егоров А. И., см. Бреслер С. Е. Егоров Ю. П., № 9, 1553 см. Пономаренко В. А. Ениколопян Н. С. и Конарева Г. П., № 3, 419 Емельянова Л. И. и Макарова Л. Г. № 11, 2067 Еркомаишвили Г. С., см. Черкасова Е. М. Ермакова В. Н., см. Баландин А. А. Ермоленко И. Н., см. Иванов В. И. Ерохина В. Р., см. Ершов Н. И. Ерусалимский Б. Л., см. Долгоплоск Б. А. — Кавуненко А. П. и Долгоплоск Б. А. № 9, 1672 - см. Фо-сун Ван Ершов Н. И., Ерохина В. Р. и Эйдус Я. Т., № 8, 1495 — см. Эйдус Я. Т.

— Эйдус Я. Т. и Ерохина В. Р., № 2, 366
Ершов Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б.,
и Гоникберг М. Г., № 12, 2103
Есаков Е. А., см. Жузе Т. П. Жузе Т. П. и Журба А. С., № 2, 364 — Есаков Е. А., № 2, 361

Жукова И. Ф., см. Фрейдлин Л. Х.

Завельская И. Г., см. Ахрем А. А. Заверина Е. Д., см. Ганиченко Л. Г. — см. Дубинин М. М. Заводнов С. С. и Крюков П. А., № 9, 170-Завьялов С. И., см. Барбье М. — см. Виноградова Л. П. — см. Гунар В. И. — см. Гунар В. И. — Васильев А. Ф., № 5, 938 — Кудрявцева Л. Ф., № 11, 2009 — Першин Г. Н. и Милованова С. Н. № 7, 1241 — Кондратьева Г. В., № 8, 1429 — см. Назаров И. Н. Задорожный Н. А., см. Пономаренко В. А. Захаркин Л. И., № 12, 2242 — Гавриленко В. В., № 8, 1391, № 12, 224 — — Парнес З. Н. и Курсанов Д. Н., № 8 1518 см. Несмеянов А. Н. — Савина Л. А., № 6, 1039 — Сорокина Л. П., № 9, 1583 — Станко В. И., № 10, 1896 — Станко В. И., № 10, 1896 — Хорлина И. М., № 1, 142 Зверева М. А., см. Арбузов Б. А. Зворыкина В. К., см. Майорановский С. Г. — см. Шкурина Т. Н. Згонник В. Н., Кропачев В. А., Николаев Н. И. и Долгоплоск Б. А., № 12, 2157 Зеленина М. Н., см. Кропачев В. А. Зороастрова В. М., см. Арбузов Б. А. Зубкова Н. А., см. Долгов Б. Н. Иванов В. И., Ермоленко И. Н., Гусев С. С. Леншина Н. Я. и Иванова В. С., № 12 — см. Кузнецова З. И. - см. Леншина Н. Я. – Иванова В. С., № 6, 1136 Иванова В. С., см. Иванов В. И. — см. Леншина Н. Я. Иванова Л. Н., см. Руденко Б. А. Измайлов Р. И., см. Урманчеев Ф. А. Илюхина Т. В., см. Гурвич И. А. Иову Мирча, см. Николеску И. В. Иоффе С. Т., см. Шейнкер Ю. Н. — — Қабачник М. И., № 9, 1561 Исагулянц Г. В., см. Миначев Х. М. Кабачник М. И., см. Иоффе С. Т. Медведь Т. Я., Козлова Г. К., Балабуха В. С., Миронова Е. А. и Тихонова Л. И. № 4, 651 — Цветков Е. Н., № 1, 133 — см. Шейнкер Ю. Н. — Шипов А. Э., Мастрюкова Т. А., № 1 Кавуненко А., П., см. Ерусалимский Б. Л. Каган С. Я., см. Руденко А. П. Казанский Б. А., см. Гостунская И. В. — см. Эйдус Я. Т. Казицына Л. А., Реутов О. А. и Бучковский 3. Ф., № 8, 1523 Калик М. А., см. Гольдфарб Я. Л. Камай Г. Х., Чадаева Н. А., № 10, 1779 Капустинский А. Ф., № 12, 2080 — Стаханова М. С. и Василев В. А., № 12 Карапетян Ш. А., см. Фрейдлина Р. Х. Карпов Т. П., см. Реутов О. А. Карцев Г. Н. и Сыркин Я. К., № 2, 374 - Миронов В. Ф., № 5, 948 Кашковская Л. К., см. Шуйкин Н. И.

Жуковская Е. Г., см. Дубинин М. М. Журба А. С., см. Жузе Т. П. Качкурова И. Я., Баранецкая Н. К. и Парнес З. Н., № 4, 756

Кейер Н. П., № 2, 188, № 3, 389 Кесслер Ю. М., см. Горбанев А. И. Киперман С. Л., № 3, 563 Киргинцев А. Н., № 10, 1868

Кирмалова М. Л., см. Гольдфарб Я. Л. Киселев А. В., см. Авгуль Н. Н.

- см. Спицын В. И.

Киселев В. Г., см. Михайлов Б. М. Киселев В. Ф., см. Ганиченко Л. Г. Киселева В. В., см. Гольдфарб Я. Л Кислинский А. Н., см. Топчиев А. В. Китаев Ю. П. и Арбузов А. Е., № 8, 1405 Китайгородский А. И., Стручков Ю. Т., Хо-

цянова Т. Л., Вольпин М. Е. и Курсанов Д. Н., № 1, 39

Клабуновский Е. И., см. Баландин А. А. — см. Назаров И. Н.

Патрикеев В. В. и Баландин А. А., № 3,

Климова В. А., см. Беликов В. М. Климова В. А., Березницкая Е. Г. и Мухина Γ. K., № 8, 1520

— см. Майрановский С. Г. Клюкина Э. Н., см. Чернышев Е. А. Кнунянц И. Л., Герман Л. С. и Дяткин Б. Л., № 2, 221

см. Дмитриев М. А.

Дяткин Б. Л., Герман Л. С. и Мочалина Е. П., № 2, 231 - Красуская М. П. и Мысов Е. И., № 8,

1412 - см. Линькова М. Г.

 Рыцлин Э. Е. и Гамбарян Н. П., № 3, 527 — см. Сокольский Г. А.

— см. Стерлин Р. Н.

— Цин-юнь Чэнь и Гамбарян Н. П., № 4,

Чебурков Ю. А., № 4, 678, № 8, 1516, № 12, 2162; 2168 - Шокина В. В. и Кулешова Н. Д., № 9,

Ковалев Б. Г., см. Кучеров В. Ф. Когарко С. М. и Борисов А. А., \mathbb{N} 8, 1348 Козаренко Т. Д., см. Порошин К. Т.

см. Шибнев В. А.

Козаченко Л. С., № 1, 45 Козлова Г. К., см. Кабачник М. И.

Козлова З. Г., см. Васильев Р. Ф. Козминская Т. К., см. Михайлов Б. М. Колесникова Р. В., см. Авраменко Л. И. Комаров Н. В. и Шостаковский М. Ф., № 7,

Конарева Г. П., см. Ениколопян Н. С. Кондратьев Д. А., см. Миначев Х. М. Кондратьева Г. В., см. Завьялов С. И. Коненко И. Р., см. Баландин А. А. Коновалов А. И., см. Арбузов Б. А. Константинов Б. П., см. Бреслер С. Е. Коровина Г. В., см. Энтелис С. Г.

Коростелева Г. С., см. Викторова Е. А. Корсакова И. С., см. Новиков С. С. Корчемная Ц. Б., см. Беликов В. М. — см. Майрановский С. Г. Кост Т. А., см. Несмеянов А. Н.

- см. Фрейдлина Р. Х.

Котляревский И. Л. и Верещагин Л. И., № 7, 1272, № 9, 1629

- см. Верещагин Л. И.

Фишер Л. Б., Дулов А. А. и Слинкин А. А., № 5, 951

Кочетков Н. К., Хорлин А. Я., Воротникова Л. А. и Васьковский В. Е., № 3, 568 Кочешков К. А., см. Васильева В. Н. Кравченко Н. А., см. Назаров И. Н. Красильников К. Г., см. Ганиченко Л. Г. Красуская М. П., см. Кнунянц И. Л. Креталова Л. Д., см. Акимов В. М. см. Рубинштейн А. М. Кропачев В. А., Долгоплоск Б. А., Геллер Н. М. и Зеленина М. Н., № 6, 1044

— см. Згонник В. Н. Кротов А. И., см. Гунар В. И. Круглякова К. Е. и Эмануэль Н. М., № 8,

Крылов В. В., см. Горбанев А. И. Крюков П. А., см. Заводнов С. С. - и Манихин В. И., № 12, 2242 Кудрявцев Ю. П., см. Несмеянов А. Н. Кудрявцева Л. Ф., см. Завьялов С. И. Кузнецов Н. В., см. Назаров И. Н. Кузнецова А. И., см. Назаров И. Н. см. Титов Ю. А.

— см. Титов Ю. А. Кузнецова З. И. и Иванов В. И., № 11, 2044 Кукина А. И., см. Баландин А. А. Кулешова Н. Д., см. Кнунянц И. Л. Курашев М. В., см. Топчиев А. В. Куреньгина Т. Н., см. Долгоплоск Б. А. Куртепов М. М., см. Миролюбов Е. Н.

Курсанов Д. Н., см. Вольпин М. Е.

— см. Захаркин Л. И. — см. Китайгородский А. И.

— Парнес З. Н. Куртев Б. И., Мо А. С., № 8, 1522 Моллов Н. М. и Ораховац

Кусков В. К., Федоров С. Г. и Вольфкович С. И., № 7, 1200

Кучеров В. Ф., см. Андреев В. М. — Лысанчук Л. К., N 10, 1796 — см. Гурвич И. А.

— Ковалев Б. Г., Назарова И. И. и Яновская Л. А., № 8, 1512

Лысанчук Л. К. и Андреев В. М., № 11, 2003

— см. Руденко Б. А.— Серебряков Э. П., № 6, 1057

— см. Смит В. А. — см. Юфит С. С см. Яновская Л. А.

Лавровский К. П., см. Бродский А. М. Ландау М. А. и Щекин В. В., № 5, 946 Лапшина Л. В., см. Новиков С. С. Ле Б., см. Урманчеев Ф. А. Лебедев О. В., см. Новиков С. С.

см. Хмельницкий Л. И.

Леви Г. И., см. Баландин А. А. — Баландин А. А., № 2, 157 Левицкий И. И., см. Гоникберг М. Г.

- № 6, 996 Лейтес Л. А., см. Миронов В. Ф. Леншина Н. Я., см. Иванов В. И.

Иванова В. С. и Иванов В. И., № 10, 1894

Леонов А. И., № 9, 1529

Леонтьев Е. А. и Лукьянович В. М., № 11,

Либерман А. Л., см. Алексанян В. Т. Линькова М. Г., Патрина Н. Д. и Кнунянц И. Л., № 10, 1825

Литвин Е. Ф., см. Фрейдлин Л. Х. Ловачев Л. А., № 2, 204, № 3, 442, № 4, 645, № 6, 1022, № 7, 1191, № 8, 1354 Ловцова А. Н., см. Реутов О. А.

Лукина М. Ю., см. Алексанян В. Т. Лукьянович В. М., см. Леонтьев Е. А. Луценко И. Ф., см. Несмеянов А. Н. Лыгина И. А., см. Авгуль Н. Н. Лысанчук Л. К., см. Андреев В. М. — см. Кучеров В. Ф. — см. кучеров В. Ф. Дун-чай Лян и Стручков Ю. Т., № 6, 1010 Майзус З. К., см. Бабаева А. А. Майминд В. И., см. Шемякин М. М. Майоров Л. С., см. Сергиенко С. Р. Майрановский С. Г., Барашкова Н. В., Алашев Ф. Д. и Зворыкина В. К., № 5, 938 — см. Беликов В. M. — См. Беликов В. М.

— Корчемная Ц. Б., Климова В. А. и Новиков С. С., № 10, 1787.

Макаров Н. В., см. Суворов Н. Н.

Макаров С. З., № 12, 2073.

— Арнольд Т. И., Стасевич Н. Н. и Шорина Е. В., № 12, 2090.

— Вахрушев А. А., № 10, 1731.

— Лобрынина Т. А. № 8, 1391. — Добрынина Т. А., № 8, 1321 Макарова Л. Г., см. Емельянова Л. И. — Матвеева М. К., № 11, 1974 — см. Несмеянов А. Н. Максимов Вяч. И., см. Порошин К. Т. Максимова Н. Г., см. Миронов В. Ф. Малянов В. А., см. Реутов О. А. Малянов В. А., см. Реутов О. А. Мамедалиев Г. М., см. Топчиев А. В. Манелис Г. Б., см. Дубовицкий Ф. И. Манихин В. И., см. Крюков П. А. Марков М. А., см. Миначев Х. М. Мастрюкова Т. А., см. Кабачник М. И. Маскроор В. Н. и. Цукорицк. П. М. М. Маскроор В. Н. и. Цукорицк. П. М. М. Масюков В. Н. и Цукерник Л. М., № 12, Матвеева А. Д., см. Батуев М. И. Матвеева З. М., см. Долгов Б. Н. Матвеева М. К., см. Макарова Л. Г. Матюшенко В. Х., см. Толстопятова А. А. Медведева Н. И., Нейман М. Б. и Торсуева E. C., № 10, 1759 Медведь Т. Я., см. Кабачник М. И. Мержанов А. Г., см. Дубовицкий Ф. И. Мещеряков А. П. и Глуховец В. Г., № 11, -- Долгий И. Е., № 5, 931, № 10, 1874 Петрова Л. В. и Петров А. Д., № 1, 98 — Петрова Л. Б. и Петров А. Д., № 1, 90 Миллер В. Б., см. Ершов Ю. А. Милованова С. Н., см. Завьялов С. И. Мильвицкая Е. М., см. Прянишникова М. А. Миначев Х. М., Исагулянц Г. В. и Кондратьев Д. А., № 5, 902 — Кондратьев Д. А., № 2, 300 — Шукина О. К., № 7, 1263 — Ряшениева М. А. и Руденко Б. А., № 8, - Ряшенцева М. А. и Руденко Б. А., № 8, 1471 — — Шуйкин Н. И., № 10, 1844 — Шуйкин Н. И. и Марков М. А., № 5, 907, № 8, 1466 Миролюбов Е. Н., Куртепов М. М. и Томашов Н. Д., № 6, 1015, № 7, 1178, 1185
Миронов В. Ф., см. Бугоркова А. А.
— Джуринская Н. Г. и Петров А. Д., № 11, 2066 — см. Қарцев Г. Н. — Максимова Н. Г., № 11, 2059 — Непомнина В. В., № 8, 1419, № 12, 2140 — — Лейтес Л. А., № 3, 461 — Погонкина Н. А., № 11, 1998 — см. Фрейдлин Л. Х. — см. Чернышев Е. А.

— Щуковская Л. Л., № 4, 760

Миронова Е. А., см. Кабачник М. И. Михайленко И. Е., см. Спицын В. И. Михайлов Б. М., № 8, 1379 — Бубнов Ю. Н., № 2, 368, 370, № 10, 1872, 1883 — Вавер В. А., № 5, 852 — Киселев В. Г., № 9, 1619 — Козминская Т. К., № 12, 2247 — Поваров Л. С., № 2, 372, № 5, 935, № 10, 1903 — Савельева И. С., № 6, 1049 — Тер-Саркисян Г. С., № 7, 1267, № 10, 1886, 1888 — Туторская Ф. Б., № 11, — Федотов Н. С., № 9, 1590 - Щеголева Т. А. и Блохина А. Н., № 7, Моллов Н. М., см. Куртев Б. Й. Молотковский Юл. Г., см. Бергельсон Л. Д. Морозов И. С., см. Евдокимов В. И. Москвитин Н. Н., Дубинин М. М. и Сарахов А. И., № 1, 9 Мочалина Е. П., см. Кунуняц И. Л. Мухина Г. К., см. Климова В. А. Мысов Е. И., см. Кнунянц И. Л. Мясоедова Т. Н., см. Арбузов А. Е. Назаров И. Н. и Бергельсон Л. Д., № 5, 887, 896 — Завьялов С. М., № 6, 1080 — Клабуновский Е. И., и Кравченко Н. А., № 1, 73 — Кузнецов Н. В., № 2, 259
— Сорокин О. И., № 5, 872 — Титов Ю. А. и Кузнецова А. И., № 5, 879 — Черкасова Е. М., № 2, 251 Назарова И. И., см. Кучеров В. Ф. Назарова Н. М., см. Фрейдлин Л. Х. — и Гайворонская Г. К., № 1, 129 Нейман М. Б., см. Ершов Ю. А. — см. Медведева Н. И. Неймарк И. Е., см. Дубинин М. М. Неницеску К. Д., см. Балабан А. Т. Непомнина В. В., см. Миронов В. Ф. Непомнящий Л. Б., см. Быков В. Т. Непомнящии Л. Б., см. Быков В. Т. Непряхина А. В., см. Топтиев А. В. Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Ковредов А. И. и Голубева Е. И., № 1, 148 — Новикова Н. В., № 1, 147, № 5, 952 — см. Брайнина Э. М. — Виноградова В. Н. и Макарова Л. Г., № 9, 1710 — Захаркин Л. И., Кост Т. А. и Фрейдли-на Р. Х., № 2, 211 — Кост В. Н., Захаркин Л. И. и Фрейдли-на Р. Х. № 3, 447 — Луценко И. Ф. и Хомутов Р. М., № 2, — Ногина О. В., Берлин А. М. и Кудряв-цев Ю. П., № 7, 1206
— Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А. и Ши-ловцева Л. С., № 3, 554
— см. Фрейдлина Р. Х.
— Семенов Н. А., № 11, 1969
Нефедов Б. К., см. Эйдус Я. Т.
Нечитайло Н. А., см. Петров Ал. А.
Никитенко В. Е., см. Андриамов К. А. Нечитанло П. А., см. Петров Ал. А. Никитенко В. Е., см. Андрианов К. Никитина В. И., см. Арбузов Б. А. Никитская Е. А., см. Петров Ал. А. Никишин Г. И., см. Николеску И. В. — см. Петров А. Д. Николаев Н. И., см. Згонник В. Н. Николеску И. В., Иову Мирча и

шин Г. И., № 1, 94 Новиков С. С., см. Беликов В. М. Новиков С. О., Беликов В. М., Демьянен-ко В. Ф. и Лапшина Л. В., № 7, 1295 — Бурмистрова М. С. и Горелик В. П.,

№ 10, 1876 — Годовикова Т. И. и Тартаковский В. А., № 3, 505, № 4, 669, № 5, 863 — Корсакова И. С. и Бабиевский К. К.,

№ 5, 944 - Лапшина З. Я., Руденко В. А. и Семененок Л. С., № 7, 1302

– см. Майрановский С. Г.

— Сафонова Э. Н. и Беликов В. М., № 6,

— см. Словецкий В. И. — Файнзильберг А. А., Шведова С. Н. и Гулевская В. И., № 11, 2056

— см. Хмельницкий Л. И. — Лебедев О. В., № 10, 1783 — Швехгеймер Г. А., № 2, 307, № 4, 673, № 11, 2026, 2061

 — Дудинская А. А., № 10, 1858
 Новикова Н. В., см. Несмеянов А. Н. Ногина О. В., см. Несмеянов А. Н. Ножкина И. А., см. Сергиенко С. Р.

Ножкина И. А., см. Сергиенко С. Р.
Оберемок-Якубова А. П., см. Баландин А. А.
Обухова Л. К. и Эмануэль Н. М., № 9, 1545
орахован А. С., см. Куртев Б. Й.
Н. Ф. Орлов, Долгов В. Н. и Воронков М. Г., № 9, 1607
Парнес З. Н., см. Вольпин М. Е.
— Курсанов Д. Н., № 4, 763
— см. Захаркин Л. Й.
— см. Качкурова И. Я.
Патрика В. В., см. Клабуновский Е. И.
Патрина Н. Д., см. Линькова М. Г.
Паушкин Я. М., см. Топчиев А В.
— см. Френкин Э. И.
Перевалова Э. Г., см. Несмеянов А. Н.
Першин Г. Н., см. Завьялов С. Й.
Петров Ал. А., Сергиенко С. Р., Цедилина А. Л., Санин П. И., Никитская Е. А.
и Нечитайлов Н. А., № 10, 1848

и Нечитайлов Н. А., № 10, 1848

Петров А. Д., см. Бугоркова А. А. — Вдовин В. М., № 3, 519 — Пущевая К. С., № 1, 143 — см. Мещеряков А. П.

— Миронов В. Ф.

- Никишин Г. И. и Воробьев В. Д. № 4, 717

— см. Фрейдлин Л. Х.— см. Чернышев Е. А.— см. Чельцова М. А.

Петрова Л. В., см. Мещеряков А. П. Петрова Р. Г., см. Фрейдлина Р. Х. Петрова Г. С., см. Тимофеева Е. А. Петряева Г. С., см. Шуйкин Н. И. Пивницкий К. К. и Торгов И. В., № 10, 1902 Пикаев А. К. и Глазунов П. Я., № 5, 940, № 11, 2063

№ 11, 2063 Пинкина Л. Н., см. Стерлин Р. Н.

Платэ А. Ф., Беликова А. Н., Прянишникова М. А., Стерин Х. Е. и Алексанян В. Т., № 2, 272
Платэ А. Ф., см. Прянишникова М. А. — Станко В. И., № 8, 1481
Плотников Ю. Н., см. Тимофеева Е. А. — см. Шуйкин Н. И.

Плотникова Г. И., см. Шостаковский М. Ф. Поваров Л. С., см. Михайлов Б. М. Поваров Ю. М., см. Горбанев А. И.

Погонкина Н. А., см. Миронов В. Ф. Поздняк Н. А., см. Шуйкин Н. И. Позднякова Т. Е., см. Бухаров В. Г. Полак Л. С., см. Топчиев А. В. Полежаева Н. А., см. Арбузов Б. А. Полковников Б. Д., см. Баландин А. А. Полянская Э. И., см. Викторова Е. А. Пономаренко В. А. и Егоров Ю. П., № 6,

— Снегова А. Д., № 1, 135 — — Егоров Ю. П., № 2, 244

— Черкаев В. Г. и Задорожный Н. А., № 9, 1610

Попков А. П., см. Ваграмян А. Т. Попов М. А. и Шуйкин Н. И., № 8, 1451 Порай-Кошиц Е. А., см. Андреев Н. С. Порошин К. Т., Козаренко Т. Д., Ши нев В. А. и Дебабов В. Г., № 3, 550 — Максимов Вяч. И., № 9, 1762 — Хургин К. И. Лумтриева М. Г. и К. Шиб-

— Хургин К. И., Дмитриева М. Г. и Козаренко Т. Д., № 12, 2215
 — Прохорова Н. И., № 9, 1687, № 10,

1901

- см. Шибнев В. А. Постников Л. М., см. Авраменко Л. И. Прибытков Н. А., см. Рубинштейн А. М. Прилежаева Е. Н., Цымбал Л. В., Доманина О. Н., Шкурина Т. Н. и Шостаков-

на О. Н., Шкурина Т. Н. и Шостаковский М. Ф., № 4, 724
Прохорова А. А., см. Френкин Э. И.
Прохорова Н. И., см. Порошин К. Т.
Прянишникова М. А., Мильвицкая Е. № 1. и
Платэ А. Ф., № 12, 2178
— см. Платэ А. Ф.
Пузицкий К. В., см. Эйдус Я. Т.
Пущевая К. С., см. Петров А. Д.
Рабкина С. М., см. Воронков М. Г.
Реутов О. А. и Белецкая И. П., № 9, 1716
— см. Казицына Л. А.
— Карпов Т. П., Углова Э. В. и Малянов В. А., № 7, 1311
— Ловцова А. Н., № 9, 1716
Ряшенцева М. А., см. Миначев Х. М.
Ростовский Е. Н. и Арбузова И. А., № 2, 317

Руденко А. П., Баландин А. А. и Гращен-

ко И. И., № 4, 605 — — Каган С. Я., № 6, 981

- см. Стегнер Г.

Руденко Б. А., см. Миначев Х. М. — Юфит С. С., Иванова Л. Н. и Куче-ров В. Ф., № 7, 1147

ров В. Ф., № 7, 1147
Руденко В. А., см. Новиков С. С.
Рубинштейн А. М., см. Акимов В. М.
— Слинкин А. А., № 2, 163
— Прибыткова Н. А., № 2, 173
— см. Самойлов С. М.
— см. Слинкин А. А.
— см. Слинкин А. А.
— Словецкая К. И., Акимов В. М., Прибыткова Н. А. и Креталова Л. Д., № 1, 31
Рубинштейн А. М., Эльтеков Ю. А. и Бруева Т. Р., № 12, 2107
Рубцов Ю. И., см. Дубовицкий Ф. И.
Рыплин Э. Е., см. Кнунянц И. Л.
Савельева И. С., см. Михайлов Б. М.

Савельева И. С., см. Михайлов Б. М.

Савина Л. А., см. Захаркин Л. И. Савицкий А. В. и Сыркин Я. К., № 12,

Самойлов С. М. и Рубинштейн А. М., № 3,

— см. Эльтеков Ю. А. Санин П. И., см. Петров Ал. А.

Сарахов А. И., см. Москвитин Н. Н. Сафонова Э. Н., см. Новиков С. С. Севастьянов Э. С., см. Горбанев А. И. Семененок Л. С., см. Новиков С. С. Семенов Н. А., см. Несмеянов А. Н. — Фрейдлина Р. Х., № 9, 1576 Семеновский А. В., см. Смит В. А. Семеновскии А. В., см. Смит Б. А. Сергеева З. И., см. Долгов Б. Н. Сергиенко С. Р., Ножкина И. А., и Майо-ров Л. С., № 2, 279 — см. Петров Ал. А. Серебряков Э. П., см. Кучеров В. Ф. Сеткина В. Н. и Куррсанов Д. Н., № 11, 2032 - см. Курсанов Д. Н. Син-хуа Тянь, см. Шуйкин Н. И. Сладкова Т. А., см. Фрейдлин Л. Х. Слинкин А. А., см. Акимов В. М. см. Котляревский И. Л.см. Рубинштейн А. М. - Якерсон В. И. и Рубинштейн А. М., № 3, 435 Словецкая К. И., см. Рубинштейн А. М. — см. Эйдус Я. Т. Словецкий В. И., Шляпочников В. А., Ба-биевский К. К. и Новиков С. С., № 9, 1709 Омевский К. К. и Новиков С. С., № 9, 1709 Смит В. А., Семеновский А. В. и Кучеров В. Ф., № 12, 2193 Снегова А. Д., см. Пономаренко В. А. Соколов Н. Н., см. Андрианов К. А. Соколов Ю. Г., см. Андреев Н. С. Соколова Л. В., см. Суворов Н. Н. Соколова Н. П., см. Баландин А. А. Сокольский Г. А., см. Дмитриев М. А. — — Кнунянц И. Л., № 7, 1231 — Кнунянц И. Л. № 5, 779 — Кнунянц И. Л. № 5, 779 — № 5, 779 Соленова С. Л., см. Стручков Ю. Т. — Хоцянова Т. Л. и Стручков Ю. Т., № 2, Сорокин О. И., см. Назаров И. Н. Сорокин О. И., см. назаров И. П. Сорокина Л. П., см. Захаркин Л. И. Спицын Викт. И., № 8, 1325 — Михайленко И. Е., Киселев А. В. и Белякова Л. Д., № 7, 1311 Станко В. И., см. Платэ А. Ф. Старовский О. В. и Стручков Ю. Т., № 6, Стасевич Н. Н., см. Макаров С. З. Стегнер Г., Баландин А. А. и Руденко А. П., № 1, 24 - Руденко А. П. и Баландин А. А., № 11, Стерин Х. Е., см. Алексанян В. Т. — см. Платэ А. Ф. Стерлин Р. Н., Яценко Р. Д., Пина Л. Н. и Кнунянц И. Л., № 11, 1991 Стоянович Ф. М., см. Федоров Б. П. Стручков Ю. Т., № 11, 1964 Пинкисм. Китайгородский А. И.
см. Дун-чай Лян
и Соленова С. Л., № 1, 104
см. Старовский О. В. Хоцянова Б. Л., № 5, 821, № 8, 1369
 Суворов Н. Н., Соколова Л. В., и Макаров Н. В., № 12, 2257 Суровцева В. В., см. Воль-Эпштейн А. Б. Сушин В. Н., см. Быков В. Т. Сыгора К., см. Ахрем А. А. Сыркин Я. К., см. Карцев Г. Н. см. Савицкий А. В. - см. Шотт-Львова Е. А. Тайц Г. С., см. Алексанян В. Т.

Тайц З. С. и Гольдфарб Я. Л., № 9, 1698 Талалаева Т. В., см. Васильева В. Н. Тарасова Г. А., см. Алексанян В. Т. Тарасова Л. Д., см. Гольдфарб Я. Л. Тартаковский В. А., см. Новиков С. С. Тверская Л. С., см. Толчиев А. В. Тер-Саркисян Г. С., см. Михайлов Б. М. Терентьева Е. М., см. Фрейдлина Р. Х. Терентьева Е. М., см. Алексанян В. Т. Титов Ю. А. и Кузнецова А. И., № 7, 1297, № 10, 1810, 1815
Тимофеева Е. А., см. Шуйкин Н. И. — Добрынина Т. П., № 3, 572
— — Плотников Ю. Н. и Петряева Г. С., № 3, 480 № 3, 480 — — Петряева Г. С. и Плотников Ю. Н., № 2, 292 Тинякова Е. И., см. Долгоплоск Б. А. Титов Ю. А., см. Назаров И. Н. Тихонова Л. И., см. Кабачник М. И. Н. Г. Толстикова, см. Е. А. Чернышев Толстопятова А. А., см. Баландин А. А. — — Матюшенко В. Х., № 5, 787, № 8, Томашов Н. Д., см. Миролюбов Е. Н. Топчиев А. В., Мамедалиев Г. М., Шишки. на М. В., Аникина Г. Н. и Кислинский А. Н., № 6, 1084 Л. П., № 0, 1004 — Паушкин Я. М., Курашев М. В., Полак Л. С. и Тверская Л. С., № 6, 1140 — — Непряхина А. В., Ананьев П. Г. и Дмитриевский Н. Н., № 10, 1838 - см. Френкин Э. И. Торгов И. В., см. Ананченко С. Н. — см. Пивницкий К. К. Торопов Н. А. и Бондарь И. А., № 2, 153 Торосуева Е. С., см. Медведева Н. И. Тулупова Е. Д., см. Шуйкин Н. И. Туторская Ф. Б., см. Михайлов Б. М. Туновкина Н. И., см. Гостунская Й. В. Углова Э. В., см. Реутов О. А. Ульянов А. И., № 4, 580 Урманчеев Ф. А., Измайлов Р. И. и Ле Б., № 3, 495 Устынок Ю. А., см. Несмеянов А. Н. Ушакова Т. М., см. Шостаковский М. Ф. Файнзильберг А. А., см. Новиков С. С. Федоров Б. П. и Стоянович Ф. М., № 10, 1828, 1834
Федоров С. Г., см. Кусков В. К.
Федорова О. Н., см. Алимов П. И.
Федотов Н. С., см. Михайлов Б. М.
Ферапонтов В. А., см. Баландин А. А.
Филатова Е. Д., см. Бродский А. М.
Фишер Л. Б., см. Котляревский И. Л.
Фо-сун Ван, Долтоплоск Б. А. и Ерусалимский Б. Л., № 3, 469
Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Борунова Н. В. и Агрономов А. Е., № 1, 21
—— Назаров Н. М. № 3, 409 1828, 1834 — — Назаров Н. М., № 3, 409 — Горшков В. И., № 4, 739 — Жукова И. Ф. и Миронов В. Ф., № 12, — Литвин Е. Ф., № 4, 734— см. Назарова Н. М. — Петров А. Д., Сладкова Т. А. и Вдовин В. М., № 10, 1878

— Шарф В. З., № 2, 182, № 6, 1128, № 9-1700, № 10, 1861, № 11, 2055
Фрейдлина Р. Х., см. Брайнина Э. М.

— Несменнов А. Н., № 1, 59

— см. Васильева Е. И.

— Беляевский А. Б., № 3, 452
и Кост Т. А., № 8, 1387
см Несмеянов А. Н.

- Петрова Р. Г. и Терентьев А. Б., № 5,

см. Семенов Н. А.
 Хорлина М. Я. и Несмеянов А. Н., № 4,

— Чуковская Е. Ц., Карапетян Ш. А. и Несмеянов А. Н., № 4, 662 Рренкин Э. И., Прохорова А. А., Паушкин Я. М. и Топчнев А. В., № 8, 1507 аритонов Н. П., см. Долгов Б. Н. мельницкий Л. И. см. Новиков С. С.

мельницкий Л. И. см. Новиков С. С. 4— Лебедев О. В., № 11, 2019 оменко А. Х., см. Шостаковский М. Ф. 6мутов А. М., см. Шостаковский М. Ф. омутов Р. М., см. Несмеянов А. Н. орлин А. Я., см. Кочетков Н. К. орлина И. М., см. Захаркин Л. И. орлина М. Я., см. Фрейдлина Р. Х. оцянова Т. Л., см. Китайгородский А. И. см. см. Соленова С. Л.

одянова Т. Л., см. Китайгородский см. Соленова С. Л.
- см. Стручков Ю. Т.
.; ургин Ю. И., см. Порошин К. Т.
Дветков Е. Н., см. Кабачник М. И.
Іедилина А. Л., см. Петров Ал. А.
Дин-юнь Чэнь, см. Кнунянц И. Л.
Дукерник Л. М., см. Масюков В. Н.
Дымбал Л. В., см. Прилежаева Е. Н.
Надаева Н. А., см. Камай Г. Х.
Чебурков Ю. А., см. Кнунянц И. Л.
Чельцова М. А. и Петров А. Л., №

Чельцова М. А.: и Петров А. Д., № 8, 1445 Чепиго С. В., см. Васюнина Н. А. Черкаев В. Г., см. Пономаренко В. А. Черкасова М. А. и Еркомашвили Г. С.,

№ 10, 1820 — см. Назаров И. Н. Черкашин М. И., см. Шуйкин Н. И. Чернышев Е. А., № 1, 80 — Долгая М. Е. и Петров А. Д., № 8, 1424 — Э. Н. Клюкина и А. Д. Петров, № 9, 1601

Миронов В. Ф. и Петров А. Д., № 12,

- Н. Г. Толстикова, № 9, 1595

Чирков Н. М., см. Энтелис С. Г. Чистяков А. Л., см. Бочвар Д. А Чмутов К. В., см. Александрова Л. С. Чугунов В. С., № 5, 942 Чуковская Е. Ц., см. Фрейдлина Р. Х. Чуксанова Л. А. и Шорыгина Н. Н., № 8,

Тотт Чучукина Л. Г., см. Васильев Р. Ф. Шагидуллин Р. Р., см. Гречкин Н. П. Шарф В. З., см. Фрейдлин Л. Х. Шведова С. Н., см. Новиков С. С. Швейхгеймер Г. А., № 9, 1695, № 10, 1870 — см. Новиков С. С.

Шейнкер Ю. Н., см. Иоффе С. Т. Иоффе С. Т. и Қабачник М.И., №57 З Шейнфайн Р. Ю., см. Дубинин М. М. Шемякин М. М., см. Бергельсон Л. Д. — Майминд В.И. и Вайчунайте Б.К., № 5,

Шибнев В. А., Козаренко Т. Д. и Поро-шин К. Т., № 8, 1500 — см. Порошин К. Т. Шиловцева Л. С., см. Несмеянов А. Н. Шипов А. Э., см. Кабачник М, И. Шишаков Н. А., Асанов Усен и Андрущен-ко Н. К., № 2, 375

Шишкина М. В., см. Топчиев А. В. Шкурина Т. Н., Алашев Ф. Д., Зворыки-на В. К. и Гольдфарб Я. Л., № 6, 1119

– см. Прилежаева Е. Н.

Шляпинтох В. Я., см. Васильев Р. Ф. Шляпочников В. А., см. Словецкий В. И. — см. Шуйкин Н. И.

Шокина В. В., см. Кнунянц И. Л. Шорина Е. В., см. Макаров С. З. Шоригина Н. Н., см. Чуксанова А. А. Шостаковский М. Ф., № 5, 769
— Богданова А. В. и Плотникова Г. И.,

№ 8, 1514, 1524

— — Андреев Н. С., № 7, 1279 — — Долгих А. Н., № 10, 1901 — Ушакова Т. М., № 7, 1286 — Гладышевская В. А. и Байкова Р. И.,

№ 1, 138 — см. Комарова Н. В. - см. Прилежаева Е. Н.

Хоменко А. Х., № 6, 1104
 Хомутов А. М., № 6, 1098, № 9, 1681

Шотт-Львова Е. А. и Сыркин Я. К., № 1, Шпачек Вацлав, № 4, 599

Штернина Э. Б., № 1, 3

Шуйкин Н. И., и Ан В. В., № 1, 127, № 8, 1508

— Василевская Г. К., № 9, 1664 — см. Викторова Е. А. — Кашковская Л. К., № 2, 287 — см. Миначев Х. М.

- Поздняк Н. А., № 6, 1094

— Шляпочников В. А., № 7, 1254

— см. Попов М. И. — Син хуа Тянь, № 10, 1891, № 11, 2014, 2046

— см. Тимофеева Е. А. — Добрынина Т. П., Плотников Ю. Н., Петряева Г. С. и Гайворонская Г. К., № 8,

— Плотников Ю. Н. и Андреев Н. С., № 12, 2173

— Тулупова Е. Д., № 3, 490, № 4, 709, № 7, 1258

— Черкашин М. И., № 1, 90
— — Гайворонская Г. К., № 3, 484
Щеглова А. П., см. Богданова О. К.
Щеголева Т. А., см. Михайлов Б. М.
Щекин В. В., см. Ландау М. А.
Щукина О. К., см. Миначев Х. М.
Щуковская Л. Л., см. Миронов В. Ф.
Эйдус Я. Т., Гусева И. В. и Словецкая К. И., № 2, 337
— , см. Ершов Н. И.
— — , № 1, 120
— Пузицкий К. В. и Гусева И. В., № 5,

..., № 1, 120 — — Пузицкий К. В. и Гусева И. В., № 5,

— — Казанский Б. А., № 4, 703 — Нефедов Б. К., № 1, 125, № 2, 349, № 11, 2037, № 12, 2220 — Пузицкий К. В. и Ершов Н. И., № 2, 331 - Гусева И. В. и Казанский Б. А.,

№ 7, 1291 — — Казанский Б. А., № 1, 111, № 5,

920, № 6, 1114 - — Қазанский Б. А., № 1, 115, № 3, 513, № 5, 926

Эльтеков Ю. А., № 12, 2236 - см. Рубинштейн А. М.

— Самойлов С. М., № 5, 794 Эльянов Б. С., см. Гоникберг М. Г.

Эмануэль Н. М., см. Бабаева А. А. — см. Васильев Р. Ф. — см. Круглякова К. Е. — см. Обухова Л. К. Энтелис С. Г., Коровина Г. В. и Чири Н. М., № 11, 2050; № 12, 2252 Юфит С. С. и Кучеров В. Ф., № 9, 1658

 см. Руденко Б. А. - см. Яновская Л. А

предметный указатель

Адсорбенты различной природы и пористой структуры, № 7, 1159

Адсорбционная способность силикагелей, гидроксильные группы которых замещены на фтор, № 4, 588

Адсорбционно - комплексообразовательная хроматография, разделение ниобия и тантала, № 5, 801 Адсорбционное исследование моногидрата

окиси магния и у-окиси алюминия, № 12,

Адсорбционные свойства адсорбентов различной природы и пористой структуры,

№ 7, 1159 Адсорбция газов и паров, теория физиче-

ской адсорбции, № 7, 1159 метанола на сульфате калия, меченном S³⁵, № 7, 1311

- н.пентана и н.гексана на сульфате бария, № 11, 1948

— паров воды, № 1, 9

 на адсорбентах с неоднородной поверхностью, № 4, 588, № 10, 1739

— на органозамещенном силикагеле, № 9, 1**5**35

- химическая ацетилена на металлическом никеле, № 2, 188

Азоксисоединения, изучение изомеризации при помощи № 5, 866 Азот, действие четырехокиси азота на

β-нитростирол, № 7, 1295

Азотная кислота, действие на соединения, содержащие CCl₂=CCl группу, № 7, 1215 Активированный уголь, реакции циклогек-

санола, № 4, 614 Активные угли, сорбция паров воды в области высоких отпосительных давлений,

№ 6, 966

Активные угли электронно-микроскопиче-ское исследование пористой структуры, № 11, 1955

Алифатические β-нитроспирты, присоединение к виниловым эфирам, № 2, 307

Алканы, дегидроциклизация в пятичленные цикланы на окисных катализаторах, № 3,

Алкенилсиланы, радикальные реакции при-соединения. № 1, 80

- реакционная способность, № 4, 760 Алкены, зависимость реакционной способности от строения, № 1, 98

реакция с диазоуксусным эфиром, № 5,

в присутствии сульфата меди, № 10, 1874

Алкилирование изопентана этиленом, № 1,

— пропана этиленом, № 1, 129
— тетралина амиленами, № 6, 1094
— тетралина гептаном-1, № 7, 1254

Алкил (арил) фурилкарбинолы, изомерное превращение, № 6, 1108

Якерсон В. И., см. Слинкин А. А. Якушкина С. Е., см. Андрианов К. А. Яновская Л. А., № 8, 1435 — см. Кучеров В. Ф. — — № 12, 2184 — Юфит С. С. и Кучеров В. Ф., № 7, 1246 Ярмухаметова Д. Х., см. Арбузов Б. А. Яценко Р. Д., см. Стерлин Р. Н.

Алкилхдоркремнегидриды, особенности присоединения к ненасыщенным соединениям, № 9, 1610

Алкилхлорсиланы, восстановление гидри-дом натрия, № 12, 2244 Алкоксипроизводные соединения циркония,

№ 1. 63

1-Алкоксициклогексены, № 12, 2240

Алюминийорганические соединения, № 6,

Алюминийтриалкилы, действие серы, селена и хлоридов серы, № 8, 1391

α-Аминокислоты, содержащие трифторметильные группы, № 8, 1516 Аминотетразолы, поведение в реакции Ман-

ниха, № 7, 1302

β-Аминоэтиловый эфир диметилэтилкарбинола, № 9, 1695 Анабазин, полярографическое изучение

N-окиси, № 5, 938 Анализ смеси углеводородов газо-жидкост-

ной хроматографией, № 7, 1153 Андростан, новый случай замыкания 5α-, 6α-окисного цикла, № 2, 377, № 10, 1898

Ароматические кремнеуглеводороды, рование, № 8, 1424

- нитрилы, синтез, № 8, 1451 — соединения селена, № 9, 1710

 углеводороды, алкилирование циклогексеном, № 1, 94

— получение из туймазинского бензина, № 3, 490

Ацетали, синтез тетраэтилацеталей в-дикарбонильных соединений, № 7, 1246

Ацеталь уксусного альдегида, взаимодействие с дикетоном и с ацетоуксусным эфиром, № 9, 1658 Ацетиленовые спирты и их ацетаты, оптическое исследование, № 12, 2201 дикетоном и с ацетоуксусным

дизамещенные, Ацетилены бромирования, № 6, 1066

Ацетон, окисление, инициированное пере-кисью бензоила, № 5, 812

2-Ацетотиенон, продукты хлорметилирова-ния, № 12, 2238

Бензин туймазинский, получение ароматических углеводородов, № 3, 490

Бензины, дегидрирование в контакте с ни-келем, № 7, 1258 — из нефтей Татарии различных горизон-

тов, № 3, 495

Бензол, растворимость в сжатом этилене, № 2, 361

Бициклогептен, синтез эфиров ряда би-циклогептена, № 7, 1286 Бор, действие аминов и аммиака на ди-арилборхлориды, № 7, 1590

синтез β-триалкилборазолов, № 12, 2247 Бораты (триорганосилил), № 9, 1607

Борорганические соединения, № 5, 852; № 9, 1**5**90

Бортриалкилы, превращения под влиянием аммиака, аминов и спиртов, № 10, 1872 реакции с гидразином и фенилгидразином, № 2, 370

– синтез из метаборатов, № 5, 852

Борфторид дифенилйодония, кристаллическая структура, № 5, 821

Борфториды арилдиазониев, разложение

в нитробензоле, № 11, 1974 Бромацетилены, гидробромирование, № 7.

Бромид С₁₀Н₄Вг, строение, № 6, 1049

Бромиды кремнеорганических ароматических соединений, № 9, 1595

Бромирование ацетилена, № 5, 896 дизамещенных ацетиленов, № 6,

1066,

- 2-метилфурилкетона в присутствии избытка хлористого алюминия, № 7, 1304 монозамещенных ацетиленов, № 5, 896 пропаргиловых спиртов, № 5, 887

Бромистый водород, присоединение к 1,1-ди-

хлорлролену-2, № 4, 658

н.Бутилбензол, влияние среды на направление окислительного расщепления, № 9, 1668

тетра.н.Бутилмеркаптодиборан, реакции с непредельными соединениями, № 7, 1307 трет.Бутилхлорид, водородный обмен, № 11,

Бутиндиол, оптическое исследование, № 3,

Взрывчатые вещества, горение под высоким давлением, № 12, 2236

Виниловые эфиры метил- и диметилцикло-пропилкарбинолов, № 11, 2042

- о компонентах катализатора при парафазном синтезе, № 2, 317

присоединение к алифатическим β-нитроспиртам, № 2, 307 Виниловый эфир, конденсация с меркапта-лями, № 10, 1888

Винилсульфиды, окисление, № 2, 724 Винилсульфоны, № 4, 724

Винильные соединения сурьмы, № 5, 952 втор.Винилэтинилкарбинолы, конденсация с вторичным аммиаком. № 9, 1629

Витамин А, синтез веществ близких витамину А, № 8, 1435

Внутримолекулярное окисление — во новление, № 12, 2118 Вода «связывание» ионами, № 7, 1306 окисление - восста-

термодинамическая активность в системе

 $H_2O - H_2SO_4 - i - C_2H_7OH$, No 12, 2252 Водородный обмен трет.бутилхлорида,

№ 11, 2032 Вольфрамсульфидные катализаторы, № 8,

Воспламенение, измерение задержек, № 8,

1348 Выборы академиков и членов-корреспондентов Академии наук СССР, № 10, 1905 Высокомолекулярные углеводороды нефти, разделение комбинированием методов перегонки и хроматографии, № 2, 279

Галоидалкилы, контактные превращения,

№ 7, 1168

β-Галоиднитроалканы, синтез, № 11, 2026 Галоидоводороды, присоединение к фтор-олефинам, № 9, 1693 β-Гваяциловый эфир α-вератрилглицерина, действие азотной кислоты, № 8, 1511

н.Гексан, превращение на рений-глинозем-ном катализаторе, № 8, 1471

растворимость в сжатом этилене, № 2. 361

н.Гептан, ускорение и торможение крекин-га, № 10, 1838

Германиевый аналог карбенов, № 10, 1903 Германий, дипольные моменты органических соединений, № 5, 948

- новый метод синтеза ароматических сое-

динений, № 11, 2067 Гетерогенные процессы, влияние радиоактивного излучения твердых тел, № 8, 1325 Гидрид диизобутилалюминия, порядок присоединения к диметилфульвену, № 8, 1518 Гидридный переход, № 4, 763

Гидрирование 2-винилпиридина, № 1, 15 - винильных и аллильных соединений углерода, кремния, германия и олова, № 12,

--- каталитическое древесины, № 8, 1522

— крезолов при высоких давлениях, № 3,

1-метил-5-[4'-метиламинобутенил-(1)]пиридона-2, № 12, 2208

селективное трифенилалкилметанов, № 8,

- 2-этилантрахинона, № 4, 734

Гидробромирование бромацетиленов, № 7,

Гидрогенизация ди- $(\Delta^2$ -циклопентенил) ацетилена на Pd-, Pt- и Ni-катализаторах, № 8, 1481

Гидогенолиз алканов состава С7, № 11, 2046 Гидроконденсация окиси углерода с этиленом, влияние добавки окислов металлов на активность контакта, № 1, 120

Гидроксилирование 2-замещенных дигидро-резорцинов, № 5, 938

Гидролиз р-нитрофенилацетата, № 10, 190. - тетрафторэтан-β-сультона, № 6, 1035

- целлюлозы, влияние пиранового цикла, № 6, 1136

Гидроокись хрома, характер пористости, № 12, 2236

Гидрополимеризация изобутилена, № 12,

Глауберовая соль, характер плавления при высоких давлениях, № 12, 2242

γ-Гликоли предельные, синтез, № 12 Глицилглицина, полимеризация этилового эфира, № 12, 2215

Горение бензино-воздушных смесей в турбулентном потоке, № 1, 45

Двойные диазониевые соли, структура, № 8,

Двуокись платины, новый метод получения,

Дегидратация бутандиола-1,4 на трикальцийфосфатном жатализаторе, № 9,

→ α-метилтетрагидропирана, № 1, 127 — тетрагидропирана на TiO₂ — Al₂O₃, № 8,

Дегидрирование бензинов в контакте с ни-

келем, № 7, 1258 высокотемпературное этилбензола, № 8,

1490 - кремнеорганических соединений, № 3, 461 Дегидрогенизация н. алканов C₂ — C₉ алюмохромокалиевом катализаторе, № 12, 2173

— каталитическая изогексанов, № 8, 1457

- различие механизмов на окислах и металлах, № 5, 946

--- спиртов, влияние строения их молекул, № 2, 353, 357

- углеводородов, № **2**, 292

алюмохромовых - на катализаторах, Na 3, 480

Дегидроморфолины, получение, № 10, 1870 Дегидроциклизация алканов в пятичленные цикланы, № 3, 572

Декан, состав жислот при окислении в жидкой фазе, № 9, 1544

Деметилирование метилциклогексана в контакте с никелевым катализатором, № 11,

Деструкция полимеров под влиянием сво-бодных радикалов, № 2, 311

Ди-N-замещенные амидофосфаты, № 11, 1985

Диазониевые двойные соли, структура, № 8.

Диалкилборные кислоты, внутрикомплексные ацетилацетонаты, № 10, 1883

Диалкоксититаноксиды, химические превращения, № 7, 1206

Диальдегидцеллюлозы, исследование методом ИК спектров, № 12, 2249

Диарилборхлориды, действие аминов и аммиака, № 9, 1590

N,N-Дибензил-D,L-аланин, синтез,

N,N-Дибензил-*D*,*L*-фенилаланин, № 9, 1702 Дибромфенилбор, получение прямым синтезом, № 8, 1507

Дивинил, присоединение к четыреххлористому углероду, № 6, 1131

Дивиниловые эфиры; сополимеризация с метакриловой кислотой, № 9, 168

Дигидрорезорцин, синтез и бактериостатическая активность производных, № 7, 1241

- производных, содержащих разветвленные алифатические цепи, № 3, 535 — — фенантрена, № 11, 2009 — энольные эфиры, № 8, 1429 Дигидрорезорцины 2-замещенные, гидрокси-

лирование, № 5, 938

Диеновая конденсация 1-алкилбутадиенов с несимметричными диенофилами, № 5.

— бутадиен-1-карбоновой кислоты с акриловой кислотой и стиролом, № 10, 1810 — 2-метоксибутадиена с акриловой кисло-

той и стиролом, № 10, 1815 — непредельных соединений, № 3, 452 — — транс-1-винил-6-кето-9 - метил- Δ^1 -окта-

лина с хиноном, № 9, 1706

 хлоропрена с акриловой кислотой и стиролом, № 10, 1815

Диеновые конденсации изопрена с несимметричными диенофилами, N_2 7, 1297 Диеновый синтез p-бензохинона, N_2 1, 68

- 1,4-дитиоэтилбутадиена-1,3 с циклопентадиеном, № 8, 1514

-- α-нафтохинона, № 1, 68

Диенофилы, диеновая конденсация с 1-ал-килбутадиенами, № 5, 879

конденсация с изопреном, № 7, 1297

Диизобутилен, превращения в условиях деструктивной гидрополимеризации, №

Дикарбоксицеллюлоза, окисление окислами азота, № 10, 1894

Дикарбоновые кислоты типа НООС (СН2) т (CH₂)_nCOOH, № 11, 1969

Димеркаптали, синтез, № 8, 1524

Диметилдихлорсилан, конденсация в тихих разрядах, № 2, 237

Диметилфульвен, порядок присоединения гидрида диизобутилалюминия, № 8, 1518 Диметилциклогексаны, превращения в при-

сутствии никель-глиноземного катализатора, № 2, 287

Диметилэтинилкарбинол, получение β-аминоэтилового эфира №, 9, 1695 1,4-Динитробутадиен-1,3, синтез № 5, 944

Динитропирролы, получение замещенных, № 6, 1053

1,3-Диоксоланы, реакции с а, β-ненасыщенными эфирами, № 10, 1903

моменты Дипольные кремнеорганических соединений, № 2, 374

- литийорганических соединений алифатического ряда, № 9, 1549

 органических ссединений № 5, 948

Дипольный момент дициклогексиламинонитрита, № 1, 139

Диссоциация сероводородной кислоты, ве личина второй константы, № 9, 1704 β,β-Дитрифторметил-β-пропиолактон, №

678 β,β-Дитрифторметилакриловая кислота, ляризация двойной связи, № 12, 2162

присоединение -- свободно-радикальное бромистого водорода, № 12, 2168

α,α-Дифенил-β-пропнотиолактона, 1825

2,6-Дихлор-4-нитродиметиланилин, молекулы и кристалла, № 8, 1369

1,4-Дихлорбутин-2, действие водно-метанольного и метанольного растворов, № 6, 1104 Дихлоркарбен, внедрение по связи металл -галоид, № 9, 1717

1;1-Дихлорпропен-2; присоединение броми-_стого водорода, № 4, 658

Дициклогексиламиннитрит, дипольный мент, № 1, 139

Диэтилалюминийгидрид, новый метод получения, № 1, 142

Диэтилфосфористая кислота, действие на парахинон и α-нафтохинон, № 7, 1219

р-Диэтинилбензол, окислительная полимеризация, № 5, 951

Древесина, каталитическое гидрирование, № 8, 1522

Железо, обменные реакции в ряду клешнеобразных соединений, № 1, 59

Закись никеля, жаталитическая активность, № 3, 389

Изоамилциклопентан, каталитические вращения, № 3, 484

каталитическое алкилирование Изобутан, этиленом, № 3, 409

- роль поверхности в реакции окисления, № 6, 976

α-Изобутилтетрагидрофуран, каталитическая дегидратация, № 9, 1664

Изогексаны, каталитическая дегидрогенизация, N 8, 1457

азоксисоединений, изучение Изомеризация при помощи №5, № 5, 866

Изомеризация алкил (арил) фурилкарбинф лов, № 6, 1108

- диеновых углеводородов в присутствии амида кальция, № 1, 132

→ каталитическая циклопропана, № 8, 1495 - циклогексана, анализ причин торможения при повышении давления водорода. № 7.

-циклогексана, исследование зависимости скорости, № 6, 996

Азопентан, алкилирование этиленом, № 1.

Азопрен, конденсация с несимметричными диенофилами, № 7, 1297

на основе пропилена, № 1, 73

Изопреноиды, исследование циклизации, № 12. 2193

Изопропиловый спирт, углеобразование при разлежении на катализаторе медь — силикагель, № 11, 1930

Изотерма растворимости системы LiOH --

 $H_2O_2 - H_2O$, No 6, 961

Изотопный обмен между диалкили алкилмеркурбромидом, № 7, 1311 диалкилртутью и

ИК спектры, исследование диальдегидцел-люлоз, № 12, 2249

Июльский пленум ЦК КПСС и наши новые задачи, № 10, 1729 Модид тропилия, кристаллическая структу-

pa, N. 1, 39 Йодистый свинец, сорбция воды на кристал-

лах, № 1, 9

Кадмий, способность окиси кадмия каталигически дегидрировать углеводороды, № 10, 175Î

Карбены, германиевый аналог, № 10, 1903 Катализатор V₂O₃, кинетическое определение энергий связи СН, С и О, № 3, 398

WS2, каталитическая активность в реакции гидрирования фенола, № 3, 427

закись никеля — алюмосиликат, полимеризация этилена, № 4, 703, № 5, 920

кобальт -- глина, активность при гидроконденсации окиси углеводорода с этиленом, № 5, 913

гидрополимеризация изобутилена,

№ 2, 349

кобальтовый, превращение гексена-1 под действием окиси углерода и водорода, № 2, 366

-CuSO₄, реакция алкенов с диазоуксус-ным эфиром, № 5 931

- МпО, дегидрогенизация спиртов и цикло-

гексена, № 5, 787 · MnO, определение энергий связи, № 8,

медь — силикагель, углеобразование при разложении изопропилового, н. гексилового спиртов и циклогексанола, № 11, 1930

никель-глиноземный, гидрогенолиз алка-

нов состава С7, № 11, 2046

--- дегидрогенизация гексаметиленового цикла, № 4, 709

— — зависимость активности от макроструктуры, окиси алюминия, № 1, 21

- механизм превращений метилциклогексана, № 10, 1891

NiO — MgO, каталитические и магнит-ные свойства, № 3, 435

никелевый, влияние температуры и времени контакта на полимеризацию этилена, № 6, 1114

- определение энергии связи с углеро-

дом, № 3, 563

 NiO — Al₂O₃ — силикагель, вл бавок на активность, № 3, 513 влияние до-

- платинированный алюмосиликат, изуче-

ние изменения активности, № 8, 1466

 платиновый, влияние температуры и давления водорода на отравление тиофеном, № 7, 1263

отравления тиофеном, · — исследование, отравле содержащим S³5, № 5, 902

- отравление тиофеном в условиях реформинга. № 2, 300

рений-глиноземный, превращения н.гексана, метилциклопентана и циклогексана, № 8. 1471

→ силикат никеля, отложенный на алюмосиликате, активность при полимеризации этилена, № 5, 926

— скелетный никелевый, гидрирование винильных соединений углерода, кремния, германия и олова, № 12, 2258

— — 2-этилантрахинона, № 4, 734

— стеарат никеля, изменение активности при окислении этилбензола, № 8, 1337

 сульфат меди в реакции алкенов с диазоуксусным эфиром, № 10, 1874

 — сульфидвольфрамовый, с азота и бензола, № 5, 794 сорбция

→ титано-глиноземный, дегидратация α-метилтетрагидропирана, № 1, 127

 трикальцийфосфатный, дегидратация бу-

тандиола-1,4, № 9, 1700 последовательность отщепления спиртовых групп в 3,7-диметилоктандиола-1,7, № 11, 2055

фосфатный, исследование кислотности, № 6. 1128

- цинковый, исследование активности в реакциях гидрирования ацетиленовой связи, № 4, 739

Катализаторы алюмохроможалиевые, дегидрогенизация углеводородов, № 2, 292, № 3, 480

- вольфрамсульфидные, определение элементов, № 8, 1520

кобальтовые, активность на разных носителях, № 2, 331

никелевые, кобальтовые И железные сравнительное изучение активности, № 2,

- NiO - Al₂O₃, рентгенографическое и магнетохимическое исследование, № 4, 624

Каталитическая активность закиси никеля, Nº 3, 389

- — окиси цинка, № 3, 389

→ платинированного алюмосиликата, изменение при обработке носителя водородом, № 5, 907

- парами воды, №

фосфорнокислого -- · трехзамещенного кальция, № 2, 182

 гидрогенизация органических соединений с четвертичным углеродным атомом, № 12,

- гидроконденсация окиси углерода с олефинами, № 1, 120, № 2, 331

— дегидратация α-изобутилтетрагидрофурана, № 9, 1664

дегидрогенизация изогексанов, № 8, 1457

— изомеризация циклопропана, № 8, 1495
 — полимеризация олефинов, № 1, 111, 115,
 № 2, 337, № 3, 513, № 4, 703, № 7, 1291

Каталитические превращения изоамилцикдопентана, № 3, 484

- — парацимола, № 1, 90

циклогексана, метилциклопентана

н. гексана на палладий-глиноземном катализаторе, № 10, 1844 — свойства Al₂O₃, № 1,

— — системы Al₂O₃ — Fe₂O₃, № 2, 173

— NiO — MgO, № 3, 435

Каталитический синтез 2,4-дитретичноамил фенола, № 8, 1510

- 2-метил-6-трет. бутилпиридина и 2-метил-6-арилпиридинов, № 8, 1440

Каталитическое алкилирование изобутана этиленом, № 3, 409

-- тетралина гептеном-1, № 7, 1254 - гидрирование древесины, № 8, 1522

— — лигнина, № 7, 1312

— кремнесодержащих β- и γ-нитрилов, № 10. 1878

— перфторолефинов, № 8, 1412

— диспропорционировании алкил (алкенил) дихлорсиланов, № 3, 519

--- превращение изопропилового спирта на двуокиси титана, № 12, 2096

-- циклогексена над алюмосиликатами, Nº 6, 1084

— разложение этилового спирта, № 1, 24

Катодная поляризация нержавеющих сталей в азотной кислоте, № 6, 1015

Катодные процессы на нержавеющих сталях в растворах азотной кислоты, № 7, 1184

Кетоны, конденсация с метилвинилкетоном и аммиаком, № 9, 1632

Кетоокиси стероидов, взаимодействие с магниййодидом, № 12, 2257

β-Кетофосфиновые кислоты, эфиры, № 5,

Кинетика взаимодействия метильных радикалов с молекулярным кислородом, № 11,

— — этильных радикалов с молекулярным кислородом, № 5, 806, № 6, 989

— дегидратации спиртов, № 10, 1861 — реакции пиридина с йодистым этилом при давлениях до 2.000 кГ/см², № 3, 413 -n-C₃H₇J+RJ* в неводных раствори-

телях № 12, 2103

— тепловыделения при окислении метана в присутствии NO₂ и CH₃NO₂, № 3, 419

 термического разложения динитроксидиэтилнитрамина, № 6, 1126

Кинетическое определений энергий связи Н, .. ГО с катализатором, V₂O₃, № 3, 398 Клешнеобразные соединения железа, № 1,

Кобальт, взаимодействие хлористого кобальта с литийэтилом, № 6, 1044

Ковалентные радиусы углерода, № 8, 1379 Колебательные частоты связей Si — H и Si — D, № 6, 1133

Коллагеназа, действие на синтетические пептиды, № 3, 550 Конденсация 3-винил-Δ²-циклогексенона с

дигидрорезорцином и метилдигидрорезорцином, № 9, 1647

- втор. винилэтинилкарбинолов с аммиаком, № 9, 1629

гексахлорциклопентадиена с ненасыщенными нитросоединениями, № 10, 1858

 гем.-динитроалканов с алифатическими альдегидами и аминами, № 11. 2056

диеновая непредельных соединений, № 3,

диметилдихлорсилана в тихих разрядах, № 2, 237

— кетонов с метилвинилкетоном и аммиаком, № 9, 1632

·меркапталей с винѝловым эфиром, № 10, 1889

- 2-метил-3-винил- Δ^2 -циклогексенона с дигидрорезорцином и метилдигидрорезорцином, № 9, 1647 -- нитроалканов с некоторыми альдегидами,

№ 10, 1876

→ фенолов с трихлорпропенами, № 9, 1576 Контактные превращения галоидалкилов. № 7, 1168

Коррозионные свойства нержавеющих сталей, влияние состава, № 7, 1191

Кортикостероиды, исследования в области синтеза аналогов, № 9, 1637

Крезолы, гомогенное деструктивное гидрирование, № 3, 498

Крекинг н.гептана, ускорение и торможение, № 10, 1838

Кремнегидриды, особенности присоединения алкилкремнегидридов к ненасышенным соединениям, № 9, 1610

Кремнеорганические ароматические соединения, бромирование, № 9, 1595

у-Кремнеорганические ацетиленовые спирты, № 7, 1300

Кремнеорганические мономеры, новый метод получения, № 12, 2147

— синтез, № 1, 135

– непредельные соединения, синтез, № 12, 2140

 соединения, влияние природы заместителя на чистоту валентного полносимметричного колебания, № 9, 1553

— дигидрогалогенирование, № 3, 461 → → дипольные моменты, № 2, 374

- синтез на основе парадибромбензола, № 7, 1224

- пропаргилового спирта, № 11,

фениленсодержащие соединения, № 5,

→ эфиры оксимов, № 5, 951

Кремнесодержащие α-метилстиролы, синтез, Nº 9, 1601

-β- и γ-нитрилы, каталитическое гидриро вание. № 10, 1878 Кремнеуглеводороды, ацилирование, № 9,

— , нитрование ароматических кремнеугле-водородов, № 8, 1424
 β-Лактамы, № 3, 527

Лактамы серусодержащие и их полимеры, № 11, 2053

Лактоны диацетиленовые, синтез, № 6, 1139 Лигнин, каталитическое гидрирование, № 7.

Литий, изучение гидрата перекиси лития, \mathcal{N}_1 6, 961 г

- синтез и свойства дипергидра**та**, № 8,

Литийорганические соединения алифатического ряда, дипольные моменты, № 9,

1549 - в синтезе эфиров фосфиновых кислот, № 1, 133

Литийэтил, взаимодействие с треххлористым титаном, № 12, 2157

— с хлористым кобальтом титаном, № 611 1044

Магнийбромэтил, реакции с галогенидами титана и кобальта, № 3, 469

Магнитные свойства NiO — MgO, № 3, 435 Медь, термический анализ перекисных соединений, № 12, 2090

Меркаптали, конденсация с виниловым эфиром, № 10, 1889

синтез, № 8, 1524, № 10, 1886

Меркаптаны, каталитическое действие на превращения бортриалкилов, № 10. 1872 — реакция с N-замещенными формамидами и хлорокисью фосфора, № 10, 1828 Меркаптолы, получение, № 10, 1901

Меркурирование ртутной солью тринитрометана алифатических соединений, № 4, 669 Металлоорганические соединения, реакции с перфторацетоном, № 4, 686

- → — солями тяжелых металлов, № 3, 469 - IV группы, исследование реакционной способности кратной связи, № 3, 474

N-Метиланабазин, полярографическое чение N-окисей, № 5, 938

а-Метилвинилфениловый эфир, реакция присоединения к этиленхлоргидрину, № 4,

Метилмагниййодид, взаимодействие с кетоокисями стероидов. № 12, 2257

N-Метилникотон, к вопросу о строении, № 3,

2-Метилфуран, термические превращения, № 2, 344

2-Метилфурилкетон, действие брома и трет. бутилхлорида, № 7, 1304

Метилциклогексан, деметилирование в контакте с никелевым катализатором, № 11,

 механизм превращений на никель-глиноземном катализаторе, № 10, 1831

Метильные радикалы, механизм взаимодействия с молекулярным кислоредом, № 11,

Метан, реакция с NO₂, № 3, 419

хроматографии, газо-жидкостной, Метод применение для анализа смесей углеводородов, № 7, 1153

- реплик, исследование пористой структуры активных углей, № 11, 1955

Методика изучения теплового взрыва у ВВ,

№ 6, 1124

Меченные N15 соединения, изучение реакции изомеризации азоксисоединений, № 5, 866 Меченный S³5 сульфат калия, адсорбция метанола, № 7, 1311

Монотнокарбоновые кислоты, таутомерия в апротонных средах. № 9, 1561

— — в протолитических средах, № 9, 1571 Мышьяк, фуриловые эфиры кислот трехвалентного мышьяка, № 10, 1779

N→O — бензоильная миграция, 1,2-дифенил-1 (бензоиламино) пропанолов (3), № 8, 1522 Натрийдиизобутилалюминийдигидрид, пользование в качестве восстановителя, № 12, 2245

 α -Нафтохинон, взаимодействие с диэтил-фосфористой кислотой, № 7, 1219

Непредельные кислоты, новый метод синтеза, № 10, 1900

Нержавеющие стали, влияние состава на коррозионные и электрохимическое поведение, № 7, 1191

Нержавеющие стали, катодные процессы в растворах азотной кислоты, № 7, 1184 Никель-глиноземный катализатор, превращение диметилциклогексанов, № 2, 287

дегидрирование бензинов, Никель,

Никелевый катализатор в реакции гидрирования 2-этилантрахинона, № 4, 734

Ниобий, отделение от тантала методом адсорбционно - комплексообразовательной хроматографии, № 5, 801

Нитроалканы, конденсация с 2,2-диметилβ-оксимасляным альдегидом, № 10, 1876

— с 2,2-диметил-β-окиспропионовым альдегидом, № 10, 1876

Нитрование ароматических углеводородов, № 8. 1424

Нитрогруппы, определение иисла нитрогрупп в полинитроалканах, № 9, 1709

Нитрокетоны ароматические, получение реакцией Виттига, № 11, 2061

Нитронитрилы, получение реакцией Витъ. ra, № 11, 2061

Нитрометильная итрометильная группа, превра тринитрометильную, № 10, 1783 превращение

Нитропроизводные ароматических ний, взаимодействие с ртугной тринитрометана, № 5, 863

Нитросоединения, конденсация с гексахлорциклопентадиеном, № 10, 1858

Нитросоединения, таутомерия, № 9, 1657, № 10, 1787

β-Нитростирол, действие четырехокиси азота на β-нитростирол, № 7, 1295

р-Нитрофенилацетат, гидролиз, № 10, 1901 Нуклеофильные реагенты, действие на соединения типа [Cl(CH₂)CCl-]₂, № 8, 1387

Обезболивающие вещества, № 2, 251 — цис-1,2,6-триметил-4-пиперидон, № 5,

Окисление дикарбоксицеллюлозы окислами, азота, № 10, 1894

Окисление н.декана в жидкой фазе, состав кислот, № 9, 1544

→ пропана, макроскопические стадии, № 8,

ферроцена и рутеноцена йодом, № 12,

Окислительное расщепление н.бутилбензола и толуола, № 3, 1668 Окись цинка, каталитическая активность,

№ 3, 389 Оксимы, кремнеорганические эфиры, № 5,

Олефины, термическая теломеризация с силанами, № 4, 662

Оптическое исследование ацетиленовых спиртов и их ацетатов, № 12, 2201

→ бутиндиола, его диацетата и хлорбутина, № 3, 556

- замещенных циклогексанолов,

— различных диацетиленовых производных, № 7, 1279

Парадиалкилбензолы, синтез, № 4, 717 Парадибромбензол, синтез кремнеорганиче-_ских соединений, № 7, 1224

Параметры детонации смесей тропил — гек-соген, № 6, 1130

Парацимол, каталитические превращения, № 1, 90

Пептиды, синтетические, действие коллагеназы, № 3, 550

- эфиры пептидов, содержащие *L*-пролин, № 8, 1500

Перекисные соединения меди, термический анализ, № 12, 2090

Перекись бензоила, инициирование окисления ацетона, № 5, 812

- водорода, взаимодействие с 2-формилциклоалканами, № 9, 1717 лития, синтез и свойства дипергидрата,

Nº 8, 1321

Перфторацетон, № 4, 786

Перфторвинильные производные неметаллов, № 11, 1991

Перфторизобутилены, взаимодействие аминами и аммиаком, № 2, 221

Перфторолефины, каталитическое гидрирование, № 8, 1412

Перхлорат тропилия, кристаллическая структура, № 1, 38

Пиперилен, присоединение к четыреххлористому углероду, № 6, 1131

Ру-N-метилметаникотон, к вопросу о строении, № 3, 565

Пиридин, изучение реакции с йодистым

этилом в спиртах, № 9, 1713 - кинетика, реакции с йодистым этилом при давлениях до 2000 кГ/см, № 3, 413 — оценка степени сольватации активирован-

пого комплекса при реакции с йодистым этилом, № 4, 629

Пиридийциклопентадиенилид, поглощения, № 4, 756

Пиролиз н.парафинов, нафтенов и аромауглеводородов на силикагеле, № 6, 981

Платина, простой метод получения чистой двуокиси платины, № 2, 375

Поливинилизопропиловый эфир, № 1, 138

Полигалоидбензолы, анализ пространственных затруднений в молекулах, № 1, 104

- рентгенографическое исследование, № 2,

Поликонденсация окислительная р-диэтинилбензола, № 5, 951
 этилового эфира глицилглицина, № 12,

--- эфиров и N-карбоновых ангидридов D,Lаланина и глицина, № 9, 1687

Полимеризация циклоолефинов, № 6, 1140 - этилена, влияние добавок на активность NiO-Al₂O₃ - силикагель, катализатора № 3, 513

→ примесей в исходном газе и материала стенок реакционной трубки, № 7,

— — на никелевых катализаторах, № 6, 1114 — над катализатором закись никеля -

алюмосиликат, № 4, 703 — над №0 — силикагель, № 1, 111, 115

Полимеры, деструкция под влиянием свободных радикалов, № 2, 311

— серусодержащих лактамов, № 11, 2053 Полиморфизм Al₂O₃, № 1, 31

Полинитроалканы, определение числа нит-рогрупп, № 9, 1709

Полиорганосилоксаны, синтез, № 3, 457

Полихлордиалкилсульфиды, синтез и свойства, № 5, 842

Полихромилдихлориды, образование, № 10,

Полифторхлорбутены, взаимодействие спиртами, № 2, 231

Полупроводниковые окислы, влияние газовой среды на протекание физико-химических процессов, № 9, 1529

Получение алюминийорганических соединений, № 6, 1039

- кремнеорганических мономеров, Nº 12.

— фтористого нитрозила, № 5, 779 — фторхлорпроизводных, № 3, 447

Полуэфиры трициклических дикарбоновых кислот, № 10, 1804 Потенциалы Рt- и Аи-электродов в раство-

рах HNO3 и NaNO3 № 8, 1358

Предэкспонент, зависимость от энергии активации, № 7, 1298

2-Пренилдигидрорезорцин, синтезы на его основе, № 5, 937

Природные соединения, химическое изучение корней аралии маньчжурской, № 3,

Пропан, алкилирование этиленом, № 1, 129 макроскопические стадии в реакции окисления. № 8, 1342

Пропаргиловые спирты, бромирование, № 5,

Пропенильные соединения трех- и пятивалентной сурьмы, геометрические изомеры, Nº 1, 147

Пропилен, синтез изопрена на основе пропилена, № 1, 73

Пространственные затруднения в молекулах полигалоидбензолов, № 1, 104

Радиационный выход окисления двухва-лентного железа при высоких мощностях облучения, № 11, 2063

Радиоактивные излучения твердых тел. влияние на гетерогенные химические процессы, № 8, 1325

Радиолитическое окисление этилена, № 9.

Разложение борфторидов арилдиазониев, № 11, 1974

Растворение металлов, перенапряжение, № 5, 816

Растворимость н.гексана, циклогексана бензола в сжатом этилене, № 2, 361 - этилена в н.гексане, циклогексане и бен-

золе под давлением, № 2, 1364 Рацемические углеводороды, разделение на

антиподы, № 3, 552

Реакционная способность алкенов, зависимость от строения в реакциях с ангидридами и хлорангидридами, № 1, 98

Реакция Виттига, использование для синтеза α,β-непредельных и полиеновых кислот, № 8, 1512

- свободных радикалов в растворах, № 9,

Рений-глиноземный катализатор, превращения н.гексана, метилциклопентана и цик-логексана, № 8, 1471

Рентгеновские лучи, исследование природных сорбентов, N = 3, 385

Рентгеновское излучение, изменение потенциалов Pt- и Аи-электродов, № 8, 1358

Рентгенографическое исследование полигалоидбензолов, № 2, 322

Ртутная соль тринитрометана, меркурирование алифатических соединений, № 4,

→ получение, № 3, 505

Ртутноорганические питросоединения, синтез, № 3, 505, № 4, 669, № 5, 863

— взаимодействие с свободными радикалами, № 1, 148

соли, замещение атома ртути на йод, № 9, 1716

Ртуть, взаимодействие ртутной соли тринитрометана с нитропроизводными ароматических соединений, № 5, 863

- изотопный обмен между диалкилртутью и алкилмеркурбромидом, № 7, 1311

Свободные вободные радикалы, влияние вязкости среды на первичную рекомбинацию, № 9.

--- реакции в растворах, № 2, 311 «Связывание» воды ионами, № 3, 570, № 7.

елен, действие на алюминийтриалкилы, № 8, 1391

ароматических соединений, № 9, 1710

Сера, действие на алюминийтриалкилы, № 8, 1391

Серный ангидрид, присоединение к фторолефинам, № 5, 847

Серусодержащие лактамы и их полимеры, № 11, 2053

Силаны, восстановление алкилхлорсиланов гидридом натрия, № 12, 2244

• жаталитическое диспропорционирование алкил (алкенил) дихлорсиланов, № 3, 519 перегруппировка α,β-дихлоралкилтри-

хлорсиланов при No 3, 461

радикальные реакции присоединения к α-, β- и γ-алкенилсиланам, № 1, 80 синтез алкенилсиланов, № 8, 1419

-ИК спектры нов, № 5, 857 полититаноорганосилокса-

- реакционная спесобность алкенилсиланов, № 4, 760

- термическая теломеризация с олефинами,

№ 4, 662 Силикагели, гидроксильные группы которых замещены на фтор, исследование

адсорбционной способности, № 4, 588 - с химически модифицированной поверхностью, № 10, 1739

Силикагель, механизм углеобразования при разложении гомологов бензола, № 4, 605 • органозамещенный, адсорбция паров, № 9, 1535

Силикаты редкоземельных элементов, № 2,

Силильные группы, электроотрицательность, № 6, 1133

Силоксаны, ИҚ спектры полиалюмооргано-силоксанов № 5, 857

-синтез полиорганосилоксанов с различными группами в цикле, № 3, 457

Синтез алкенилсиланов, № 8, 1419

- альдегидов из сульфидов ряда тиофена, № 10, 1834

 1-арил-4-диметиламинобутан-1-олов, № 10, 1820

арилтринитрометанов из арилальдокси-мов, № 11. 2019

- ароматических нитрилов, № 8, 1451

- ароматических соединений германия,

№ 11, 2067 - 5'-бензоил-2'-оксихалконов, № 2, 267

→ бортриалкилов, № 5, 852

— веществ, близкчх витамину А, № 8, 1435 — β-галоиднитроалканов, № 11, 2026

 гетероциклических соединений с фосфором в кольце, № 10, 1767

— ди-N-замещенных амидофосфатов, № 11,

 диацетиленовых макроциклических лактонов, № 6, 1139

— N.N-дибензил-D,L-фенилаланина и N,Nдибензил-D,L-аланина, № 9, 1702

→ дибромфенилбора, № 8, 1507

— диеновый, № 1, 68

---- 1,4-дитиоэтилбутадиена-1,3 с циклопентадиеном, № 8, 1512

— дикарбоновых кислот, № 11, 1969
 — 1,4-динитробутаднена-1,3, № 5, 944
 — DL-3β, 17 α, β-диокси-18 нор-D-гомо-андростана, № 9, 1706

— 5,5-дихлорпентадиен-2,4-аля, № 9, 1583 1,4,5,8-диэндометилен-1,4,4а,5,8,8а-гекса-гидронафталина, № 2, 272

— 1,4,5,8-диэндометилендекалина. № 2, 272 7-метокси-1,2,3,4,4а,9,10,10а--- изомеров октагидрофенантрен 1,2-дикарбоновой кис-

— изопрена на основе пропилена, № 1, 73 - каталитический 2,4-дитретичноамилфено-

ла, № 8, 1510

— 2-метил-6-арилпиридинов, № 8, 1440

- 2-метил-6-трет. бутилпиридина, № 8, 1440 З-кето-7-метожси-1,2,3,9,10,10а-гексагид-рофенантрена, № 9, 1637

- кремнеорганических мономеров, № 1, 135 --- соединений на основе парадибромоензола, № 7, 1224

- кремнесодержащих а-метилстиролов,

— β-лактамов, механизм реакции, № 3, 527 — меркапталей, № 10, 1886

— и димеркапталей различных альдегидов, № 8, 1524

- α-меркурированного да, № 2, 217 фенилацетальдеги-

— непредельных кислот, № 10, 1900

— непредельных кремнеорганических единений, № 11, 2059, № 12, 2140

- непредельных нитросоединений, № 4, 673 а, β-непредельный и полненовых жислот, № 8, 1512

— 16-оксигексадекановой кислоты, № 2, 211 — 15-оксипентадекановой кислоты, № 2

— органических соединений фосфора, № 7, 1147

- парадиалкилбензолов, № 4, 717

 парофазный сложных виниловых эфиров, № 2, 317

→ первичных γ-кремнеорганических ацетиленовых спиртов, № 7, 1300

поливинилизопропилового эфира, № 1,

— полиорганосилоксанов, № 3, 457 — полихлордиалкилсульфидов, № 5, 842 — производных дигидрорезорцина, № 3, 535

— — содержащих длинные алифатиче-

ские цепи, № 7, 1241 И диоксаоксидофосфоринана, ---- окса-

№ 10, 1767 - --- фенантрена на основе дигидрорезорци-

на, № 11, 2009 → простых эфиров ферроцинилкарбинола,

№ 3, 554 • ртутноорганических нитросоединений,

№ 3, 504, № 4, 669 тиоэфиров, бутадиена-1,3, → смешанных № 7, 1279

-- смещанных эфиров тиофосфорной кислоты, № 10, 1881

- -- стероидных аналогов, не содержащих кольца В, № 6, 1080
- тетрафторэтан-β-пиросультона, № 7, 1231 тетраэтилацеталей, β-дикарбонильных со-

единений, № 7, 1246

β-триалкилборазолов, № 12, 2247 триаллилбора, № 10, 1896

— углеводородов состава С₂4, № 10, 1848 - фосфорорганических соединений, № 4,

- хлористого олова, № 1, 147

- циклопентадеканона, № 9, 1698

— цисоидных диенов, № 2, 259

- анти-транс- Δ^{10} -додека-- 2-этиленкеталя гидрофенатрентриона-2,5,8, № 10, 1902
- -- 3-этокси-1-фенилбутадиена-1,3, № 2, 372 - эфиров ряда бициклогептена и диэндометиленоктагидронафталина, № 7

— — фосфиновых кислот, № 6, 1030

- — с применением литийорганических соединений, № 1, 133
- Синтезы на основе 2-пренилдигидрорезорцина, № 5, 937
- Синтетические обезболивающие вещества, № 5, 872

- Система Al₂O₃ Fe₂O₃, каталитические свойства, № 2, 173
 Сu(OH)₂ H₂O₂ H₂O, № 11, 1913
 La₂O₃ SiO₂, диаграмма состояния, № 2,
- LiOH H₂O₂ H₂O, изотерма раствори-

мости, № 6, 961

- $-Ti(SO_4)_2 H_2SO_4 NaOH H_2O$ (20 и 25°), исследование методами растворимости и кажущегося объема осадка, № 4,
- Скелетный никелевый катализатор, кинетика гидрирования 2-винилпиридина, № 1,
- Скорости распространения пламени для горения хлороводородных смесей, № 6, 1022 Скорость распространения пламени, влия-
- ие коэффициентов переноса, № 8, 1354 Соединения с ССІ₂=ССІ группой, действие язотной кислоты, № 7, 1215
- Соли, растворение в водных растворах
- электролитов, № 1, 3 Сополимеризация простых дивиниловых
- эфиров с метакриловой кислотой, № 9, тривинилглицеринового эфира с метакри-
- ловой кислотой, № 6, 1098
- Сорбенты природные, исследование методом рассеяния рентгеновских лучей, № 3, 385 Сорбция воды на кристаллах йодистого свинца, № 1, 9
- паров азота сульфид-вольфрамовым катализатором, № 5, 794
- бензола сульфид-вольфрамовым ката-лизатором, № 5, 794
- воды активными углями при высоких относительных давлениях, № 6, 966
- сульфатных комплексов циркония сильно щелочным анионообменником, № 4, 599
- Спектрофотометрический метод, изучение диенового синтеза, № 1, 68
- Спектры ИК производных циклогександио-на-1,3, № 9, 1644
- -комбинационного рассеяния углеводородов, № 1, 84
- кремнеорганических соединений, влияние природы заместителя у атома кремния, *№* 9, 1553

- поглощения N-окисей никотина и N-ме-тиланабазина, № 6, 1119
- — пиридинийциклопентадиенилидов, No 4, 756
- Спирт изопропиловый, дегидрогенизация на
- MnO, № 5, 787 Спирты, дегидратация на трехзамещенном фосфате кальция, № 10, 1861
- Сталь, особенности саморастворения в растворах азотной кислоты, № 6. 1015
- Стекла натриевоборосиликатные, родность строения, № 4, 636
- Стереохимия аддукта 1-винил-6-метокси-3, 4-дигидронафталина с малеиновым ангидридом, № 10, 1796
- аналогов кортикостероидов, № 9, 1637 → бромирования ацетилена, № 5, 896
- 1066
- — дизамещенных ацетиленов, № 6, — пропаргиловых спиртов, № 5, 887 реакций присоединения к тройной связи,
- № 7, 1235 — циклических соединений, № 6, 1057
- Стероидные эстрогены, разделение при помощи хроматографических пластинок.
- героиды, взаимодействие метилм йодида с кетоокисями, № 12, 2257 Стероиды, метилмагний-
- синтез аналогов, не содержащих кольца B, No 6, 1080
- Строение бромида С₁0Н11Вг, № 6, 1049
- молекулы 2,6-дихлор-4-нитродиметилани-лина, № 8, 1368
- ферроцендисульфохлорида, № 6, 1001
 некоторых единичных связей в системах с кратными связями, № 3, 558
- Структура борфторида дифенилиодония, № 5, 821
- двойных диазониевых солей, № 8, 1523 — натриевоборсиликатных стекол, № 4, 636
- твердого раствора состава 91,3% *р-*ди-йодбензола и 8,7% *р-*дибромбензола, № 6,
- фениларсоновой кислоты, № 11, 1964 β-Сультоны, № 5, 847
- фторсодержащие, взаимодействие спиртами, № 7, 1227
- Сульфат бария, адсорбция нлентана и н. гексана, № 11, 1948
- Сульфиды ряда тиофена, расщепление натрием в жидком аммиаке, № 9, 1696
- синтез альдегидов, № 10, 1834
- Сурьма, винильные соединения, № 5, 952 Тантал, отделение от ниобия методом
- сорбционно-комплексообразовательной хроматографии, № 5, 801
- Таутомерия монотиокарбоновых кислот в апротонных средах. № 9, 1561
- -в протолитических средах, № 9,
- фенилнитрометана, № 9, 1675
- Таутомерные превращения фенилнитрометана, № 10, 1787
- Теломеризация термическая олефинов силанами, № 4, 662
- Теория и практика непрерывной хромато-графии, № 11, 1938
- цепочечно-теплового распространения пламени, № 7, 1197, № 8, 1354 Тепловой взрыв динитроксидиэтилнитрами-
- на, № 6, 1124 Тепловыделение при окислении метана в
- присутствии № 2 и СН3№ 2, № 3, 419 Теплота адсорбции н.пентана и н.гексана

на сульфате бария, № 11, 1948

Теплоты горения 2-этил- и 2-винилпиридонов, № 5, 784

Термическое разложение тетрила, жинетика тепловыделения, № 10, 1763

Термодинамическая активность воды в системе H₂O — H₂SO₄ — *i*-C₃H₇OH, № 2, 1233 Тетрагидропиран, дегидратация, № 8, 1508 Тетралин, алкилирование амиленами, № 6,

каталитическое алкилирование гептеном-1, № 7, 1254

Тетрафенилциклобутадиен, расчет молекулы методом МО АКАО, № 3, 569

Тетраэтилацетали, взаимодействие с винилэтиловым и пропениловым эфирами, № 12,

Тетрил, кинетика тепловыделения при термическом разложении, № 10, 1763

Тиофен, влияние температуры и давления на отравление платинового катализатора в условиях реформинга, № 7, 1263 — расщепление сульфидов натрием в жид-

ком аммиаке, № 9, 1696

- отравление платинового катализатора в условиях реформинга, № 2, 300, № 5, 902 Тиофосфорная кислота, синтез некоторых эфиров, № 10, 1881

Титан, взаимодействие хлористого титана с литийэтилом, № 6, 1044

треххлористый, взаимодействие с литий-этилом, № 12, 2154

— химические превраще таноксидов, № 7, 1207 Толуол, влияние среды превращения диалкоксити-

направление на окислительного расщепления, № 9, 1676

 Триалкилсилилзамещенные спиртов, относительная реакционная способность с фенилизоцианатом, № 11, 1998

Триаллилбор, действие на этилмеркаптан, № 11, 2068

- синтез, № 10, 1896

2,4,4-Триметилпентен-1, гидроконденсационный катализ, № 11, 2037

р-Триметилсилилбензальдегид, свойства. № 2, 351

Триметилсилокситрихлортитан, реакции со спиртами. № 9, 1712

Трис(триорганосилил) бораты, № 9, 1607 ортомуравьиной Тритиоалкиловые эфиры кислоты, получение, № 10,

Трифенилалкилметаны, селективное гидрирование, № 8, 1445

Трифенилфосфин, синтез непредельных нитросоединений, № 4, 673

Трихлорпропены, конденсация с фенолами, № 9, 1576

Трихлорсилан, взаимодействие с алкенил-силанами, № 4, 760

Трициклические дикарбоновые кислоты, превращение полуэфиров, № 10, 1804

Тройные связи, к вопросу о систематизации, № 12, 2260

Тропилиден, образование, № 5, 951

Тропилий, кристаллические структуры перхлората и йодида, № 1, 39

Тропон, образование при помощи гидридного перемещения в дитропиловом эфире,

Тротил — гексоген, параметры детонации, № 6, 1130

Турбулентный поток, горение бензино-воздушных смесей, № 1, 45

Углеводороды, анализ смесей газо-жидкостной хроматографией, № 7, 1153

– диеновые, изомеризация, № 1, 132

— оптический метод исследовачия, № 1, 84 - состава С₂₄, синтез, № 10, 1848

Углерод, ковалентные радиусы, № 8. 1379 Фаворский А. Е. (к 100-летию со дня рождения), № 5, 769

Фениларсоновая кислота, кристаллическая и молекулярная структура, № 11, 1964

Фенилгидразоны альдегидов, превращения в метаноле, № 8, 1405

- жирноароматических кетонов, превращения в метаноле, № 8, 1405

Фениленсодержащие кремнеорганические соединения, № 5, 942

таутомерные превраще-Фенилнитрометан ния, № 10, 1787

Фенилсиланы, о направленности хлорирова-

ния и бромирования, № 2, 1244 Фенол, каталитическая активность WS₂ в

реакции гидрирования, № 3, 427 Ферроалюмогели, фазовый состав, структу-

ра и магнитные свойства, № 2, 163 Ферроцен, окисление йодом, № 12, 2254

Ферроцендисульфохлорид, строение молекулы, № 6, 1001

Ферроценилкарбинол, синтез простых эфиров, № 3, 554

2-Формилциклоалканы, взаимодействие перекисью водорода, № 9, 1717

Фосфатный катализатор, исследование кислотности, № 6, 1128

Фосфиновые кислоты, синтез эфиров, № 6,

Фосфор, взаимодействие диэтилофосфористой кислоты и р-хиноном и α-нафтохиноном, № 7, 1219

-присоединение кислот K этиленамидам кислот фосфора, № 12, 2135

синтез органических соединений, № 7,

 строение продуктов взаимодействия агалоидокетонов с триэтилфосфитом, № 5,

--- эфиры циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты, № 8, 1399

Фосфорноватистая кислота, эфиры, № 1, 146 Фосфорорганические соединения, синтез,

№ 4, 651

Фторированные кетоны, № 4, 686

Фтористый нитрозил, получение и свойства. № 5, 779

Фторолефины, № 2, 221, 231. № 5, 847, № 8, 1412, № 9, 1693 — присоединение галоидоводородов, № 9,

- серного ангидрида, № 5, 847

Фторсодержащие β-лактоны, № 4, 678 - β-сультоны, № 5, 847, № 6, 1035, № 7,

--- взаимодействие со спиртами, № 7, 1227

тетрафторэтан-β-сультона, --- гидролиз № 6, 1035

тетрафторэтан-β-пиросультон,

Фторхлорпроизводные, получение, № 3, 447 Фуриловые эфиры некоторых кислот трех-

валентного мышьяка, № 10, 1779 Химия ацеталей, № 7, 1246, № 9, 1658, № 12

— дигидрорезорцина, № 7, 1241, № 8, 1429 р-Хинон, взаимодействие с диэтилфосфористой кислотой, № 7, 1219

Хлориды серы, действие на алюминийтри-алкилы, № 8, 1391

Хлористый хромил, термический № 10, 1731

Хлористое олово, синтез, № 1, 147

Хлорметилирование 2-ацетотиенона, № 12,

ооника, № 2, 378, № 5, 953, 955, № 7, 1313, № 9, 1718, 1720, № 10, 1905 Хроника.

Целлюлоза, влияние СНО-групп на устойчивость ацетальной связи, № 11, 2044 • — пиранового цикла на гидролиз, № 6,

Цепочечно-тепловое распространение пламени. № 3, 442, № 4, 645, № 6, 1022

Церий, радиолитическое восстановление четырехвалентного церия, № 6, 940

Циклизация цис- и транс-геранилацетонов, № 12, 2193

 этоксифарнезеневой кислоты, № 5, 935 Циклогексан, анализ торможения изомеризации при повышении давления водорода, № 7, 1176

 зависимость скорости изомеризации от давления, температуры и величины зерен, № 6, 996

-растворимость в сжатом этилене, № 2,

Циклогександион-1,3, ИК спектры производных, № 9, 1644

Циклогексанол, кинетика дегидрогенизации, № 5, 787

→ о реакциях в контакте с активированным углем, № 4, 614

Циклогексанолы, оптическое исследование — замещенных и их ацетатов, № 3, 538

Циклогексен, алкилирование ароматических углеводородов, № 1, 94

- каталитическое превращение над алюмосиликатами, № 6, 1084

-кинетика дегидрогенизации, № 5, 787 Циклогептатриен, к вопросу о получении, №12, 2178,

Циклоолефины, полимеризация, № 6, 1140 Циклопентадеканон (экзальтон), № 9, 1698

Циклопропан, каталитическая изомеризация, № 8, 1495

Цинковый катализатор, в реакции гидрирования ацетиленовой связи, № 4, 739

Цирконий, алкоксипроизводные, № 1, 63 — сорбция сульфатных комплексов, № 4,

Цис-1,2,6-триметил-4-пиперидон, № 5, 872 Цисоидные диены, № 2, 259

Четырехокись азота действие на β-нитростирол, № 7, 1295

Четыреххлористый углерод, присоединение

к дивинилу и пиперилену, № 6, 1131 Электролиты, растворимость солей, № 1, 3 Электроосаждение металлов, перенапряжение, № 5, 816

Электроотрицательность силильных групп, № 6, 1133

Электрохимические свойства нержавеющих сталей, влияние состава, № 7, 1191

Энергия активации, зависимость от экспонента, № 7, 1298

- связи никелевого катализатора с углеродом, № 3, 563

Этан, скорость термического разложения в условиях равновесия и вдали от равнов весия, № 10, 1759

Этилбензол, высокотемпературное дегидрирование, № 8, 1490

- изменение каталитической активности стеарата никеля, № 8, 1337

Этилен, активность закиси пикеля-силикагель в реакции полимеризации, № 1, 111 полимеризации. - катализаторов при № 5, 920, 926

- влияние примесей в исходном газе и материала стенок реакционой трубки на полимеризацию, № 7, 1291

окисление жислородом влиянием быстрых электронов, № 9, 1619

- растворимость в нлексане под давлением. № 2. 364

 — в пиклогексане и бензоле под давлением, № 2, 364

Этиленхлоргидрин, реакция присоединения к а-метилвинилфениловому эфиру, № 4,

Этилмеркаптан, действие на триаллилбор, • № 11, 2068

Этиловый спирт, скорость углеобразования при каталитическом разложении, № 1, 24 2-Этилпиридон, термохимическое определе-

ние теплот горения, № 5, 784

Этильные радикалы, взаимодействие с молекулярным кислородом, № 5, 806

Этоксифарнезеневая кислота, циклизация, № 5, 935

Эфир дитропиловый, гидридное перемещение, № 5, 951

 α-метилвинилфениловый, реакция присоединения к этиленхлоргидрину, № 4, 759

- монодиэтилфосфорного эфира гидрохинона, № 7, 1219

этиловый глицилглицина, полимеризация, № 12, 2215

Эфиры алкилтиоборных кислот, синтез втриалкилборазолов, № 12, 2247

- виниловые метил- и диметилциклопропилкарбинолов, № 11, 2042

— диалкилборных кислот, № 5, 852

- диалкилтиоборных кислот, действие гидразина, № 2, 368

— — фенилгидразина, № 2, 368 β-кетофосфиновых кислот, № 5, - β-кетофосфиновых

№ 10, 1772, № 11, 1981 — кремнеорганические оксимов, № 5, 951

— α,β-ненасыщенные, реакции с 1,3-диоксо-

ланами, № 10, 1903 - пептидов, содержащие *L*-пролин и глицин, № 8, 1500

— простые ферроценилкарбинола, № 3, 554 → смешанные фосфористой кислоты с эти-

ловым эфиром d-винной кислоты, № 12,

— фосфорноватистой кислоты, № 1, 146

- фуриловые кислот трехвалентного мышьяка, № 10, 1779

— β-цианэтиловые ацетиленовых получение дегидроморфолинов, № 1870

 циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты, Nº 8, 1399

— энольные дигидрорезорцина, № 8, 1429 👭

СОДЕРЖАНИЕ

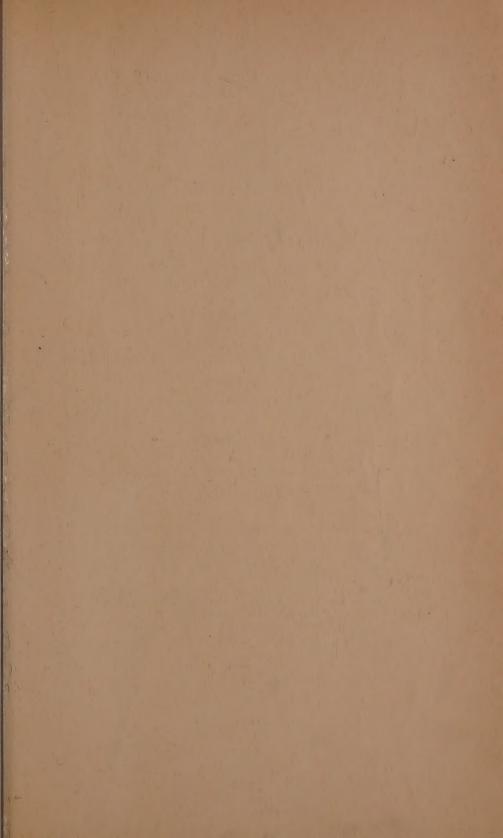
С. 3. Макаров. Николай Семенович Курнаков (к 100-летию со дня рождения) . Анатолий Федорович Капустинский (некролог)	2073
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
А. Ф. Капустинский, М. С. Стаханова, В. А. Василев. Плотности и теплоемкости смещанных водных растворов хлоридов лития и калия при 25° С. З. Макаров, Т. И. Арнольд, Н. Н. Стасевич и Е. В. Шорина. Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 22. Термический анализ перекисных соединений меди	2082
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
А. А. Баландин, А. А. Толстопятова и И. Р. Коненко. Исследование каталитических превращений изопропилового спирта и циклических углеводородов на двуокиси титана (анатазе) при помощи дифференциальной термопары Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман и М. Г. Гоникберг. Кинетика реакции п-С₃Н₁J+КЈ* в неводных растворителях при давлениях до	2096
3000 кГ/см²	2103
органическая и виологическая химия	1
С. Н. Данилов. О механизме реакций внутримолекулярного окисления-восстановления в группе фокси и фокс	2118 X K
А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова и Т. Н. Мясоедова. О смешанных эфирах фосфористой кислоты с этиловым эфиром <i>d</i> -винной кислоты Н. П. Гречкин и Р. Р. Шагидуллин. Фосфорорганические производные	2127 X K
этиленимина. Сообщение 3. Присоединение кислот к этиленамидам кислот фосфора	2135
ческих соединений дегидрохлорированием у-хлоралкилсиланхлоридов Е. А. Чернышев, В. Ф. Миронов и А. Д. Петров. Новый метод получения кремнеорганических мономеров высокотемпературной конденсацией хло-	2140
ристых алкенилов, арилов и олефинов с гидридсиланами	2147
таллов. Сообщение 4. Взаимодействие литийэтила с треххлористым титаном И. Л. К н у н я н ц и Ю. А. Ч е б у р к о в. Ненасыщенные кислоты, содержащие трифторметильные группы. Сообщение 1. Поляризация двойной связи в	2157
 β,β-дитрифторметилакриловой кислоте И. Л. Кнунянци Ю. А. Чебурков. Ненасыщенные кислоты, содержащие трифторметильные группы. Сообщение 2. Свободно-радикальное присоедине- 	2162 × 2168 × 2168
ние бромистого водорода в β,β-дитрифторметилакриловой кислоте	2173
вом катализаторе М. А. Прянишникова, Е. М. Мильвицкая и А. Ф. Платэ. К вопросу о получении циклогептатриена	2178
Л. А. Яновская и В. Ф. Кучеров. Химия ацеталей. Сообщение З. Взаимо- действие тетраэтилацеталей малонового и метилмалонового диальдегидов с винилэтиловым и пропениловым эфирами	2184 X K
В. А. Смит, А. В. Семеновский и В. Ф. Кучеров. Исследование закономерностей и механизма циклизации изопреноидов. Сообщение 2. Циклизация цис- и транс-геранилацетонов	2193
М. И. Батуев, А. А. Ахрем и А. Д. Матвеева. Оптическое исследование мекоторых ацетиленовых спиртов и их ацетатов	2201
5-[4'-метиламинобутенил-(1')]пиридона-2	2208

К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин, М. Г. Дмитриева и Т. Д. Козаренко. Кинетика и химизм поликонденсации эфиров α-аминокислот и пептидов. Сообщение 12. Поликонденсация этилового эфира глицилглицина. Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефедов. О каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами, Сообщение 30. Влияние соотношения компонентов исходной смеси на процесс гидрополимеризации изобутилена при совместном действии водорода и окиси углерода	2215» 2221 2230
краткие сообщения	
 Ф. И. Дубовицкий. Горение вторичных взрывчатых веществ под высоким давлением до 1000 кг/см² Ю. А. Эльтеков. О характере пористости хромогелей Я. Л. Гольдфарби Ю. Б. Волькенштейн. О составе смёси продуктов хлорметилирования 2-ацетотиенона в присутствии избытка хлористого алюминия и синтез 4- и 5-формил- и 4- и 5-оксиметил-2-ацетотиенонов М. Г. Воронков и С. М. Рабкина. 1-Алкоксициклогексены П. А. Крюков и В. И. Манихин. О характере плавления глауберовой соли при высоких давлениях Л. И. Захаркин Восстановление алкилхлорсиланов гидридом натрия в присутствии триэтилалюминия Л. И. Захаркин и В. В. Гавриленко. Использование натрийдиизобутилалюминийдигидрида в качестве восстановителя Б. М. Михайлов и Т. К. Козминская. Синтез В-триалкилборазолов из эфиров алкилтиоборных кислот В. И. Иванов, И. Н. Ермоленко, С. С. Гусев, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова. Исследование диальдегидцеллюлоз методом инфракрасчых спектров С. Г. Энтелис, Г. В. Коровина и Н. М. Чирков. Термодинамическая активность воды в системе Н₂О — Н₂ЅО₄ — i-С₃Н₁ОН А. В. Савицкий и Я. К. Сыркин. Равновесные реакции окисления ферроцена и рутеноцена йодом Н. Суворов, Л. В. Соколова и Н. В. Макаров. Взаимодействие метилмагийодида с кетоокисями стероидов Л. Х. Фрейдлин, И. Ф. Жукова и В. Ф. Миронов. Исследование скорости гидрирования вниильных и аллильных соединений углерода, кремния, германия и олова на скелетном никелевом катализаторе А. Т. Балабан. К вопросу о систематизации типов тройных связей 	2234 2236 2238 2240 2242 2244 2245 2247 2249 2252 2254 2257
письма редактору	
В. Н. Масюков и Л. М. Цукерник. О статье проф. В. К. Семенченко «О двух предельных случаях термодинамического равновесия» Содержание за 1960 год	2262 2263 2282 2290

CONTENTS

S. Z. Makarov. Nikolai Semenovich Kurnakov. (On the occasion of the 100th Anniversary since the birthday) Anatolii Fedorovich Kapustinsky (obituary)	2073 2080
INORGANIC and ANALYTICAL CHEMISTRY	
A. F. Kapystinsky, M. S. Stakhanova and V. A. Vasilev. The Densities and Heat Capacities of Mixed Aqueous Solutions of Lithium and Potassium Chlorides at 25°C S. Z. Makarov, T. I. Arnold, N. N. Stasevich and E. V. Shorina. Study of Systems Having Concentrated Hydrogen Peroxide. 22. Thermal Analysis of Copper Peroxide Compounds	2082
PHYSICAL CHEMISTRY	
A.A.Balandin, A. A. Tolstopyatova and I. R. Konenko. Study of Catalytic Conversion of Isopropyl Alcohol and Hydrocarbons on Titanium Dioxide (Anatase) Using Differential Thermocouple Yu. A. Ershov, V. B. Miller, M. B. Neiman and M. G. Gonikberg. Kinetics of the Reaction n-C ₀ H ₇ J+KJ in Non-aqueous Solvents at Pressures	2096
up to 3000 kg.cm ⁻² A. M. Rubinstein, Yu. A. El'tekov and T.R. Brueva. Adsorption Studies	
of Boehmite and γ-Alumina	2107
ORGANIC and BIOLOGICAL CHEMISTRY	
S. N. Danilov. On the Mechanism of Intramolecular Redox Reactions in the Group of α-Oxy and α-Halogeno-carbonyl Compounds	2118
A. E. Arbuzov, V. M. Zoroastrova and I. N. Myasoedova. On the Mixed Esters of Phosphorous Acid with Ethyl Ester of d-Tartaric Acid	2127
of Ethylene-imine. 3. Acids Addition to Ethylene-annues of Phosphoric and	2135
V. F. Mironov and V. V. Nepomnina. Synthesis of Unsaturated Organo-	2140
E. A. Chernyshev, V. F. Mironov and A. D. Petrov. A New Method for Preparing Organo-silicon Monomers Using High-temperature Condensation of Alkenyl Chloride, Aryls and Olefines with Hydride-silanes	2147
V. N. Zgonnik, V. A. Kropachev, N. I. Nikolaev and B. A. Bolg plosk. Reactions of Organo-metallic Compounds with the Salts of Heavy Motels 4. Interaction between Lithium Ethyl and Titanium Trichloride	2157
 L. Knunyants and Yu. A. Cheburkov. Unsaturated Acids Containing Trifluoro-methyl Groups. 1. Polarization of Double Bond in β,β-Bitrifluoro-methylacrylic Acid L. Knunyats and Yu. A. Cheburkov. Unsaturated Acids Containing I. L. Knunyats and Yu. A. Cheburkov. Unsaturated Acids Containing 	2162
Trifluoro-methyl Groups. 2. Free-radical Addition of Trydrogen Example 15	2168
N. I. Shuikin, E. A. Timofeeva, Yu. N. Plotnikov and N. S. Andreev. Composition of Dehydrogenation Products of C ₆ —C ₉ n-Alkanes on Chromia-	2173
M. A. Pryanishnikova, E. M. Milvitskaya and A. I. Flate. On the	2178
Preparation of Cycloheptatriene L. A. Yanovskaya and V. F. Kucherov. Chemistry of Acetals. 3. Interaction of Tetraethylacetals of Malonic and Methyl-malonic Dialdehydes with Vinyl	2184
W. A. Smith, A. V. Semenovsky and V. F. Kucherov. The Investigation of Regularities and Mechanism of Cyclization of Isoprenoids. 2. The Cyclization	2193
of Cis- and Trans-geranylacetones M. I. Batuev, A. A. Akhrem and A. D. Matveeva. Optical Study of Some Acetylenic Alcohols and Their Acetates	2201
Aretviene Alcohols and Their rectates .	

	2208
Ya. T. Eidus and B. K. Nefedov. On the Catalytic Hydrocondensation of Carbon Monoxide with Olefines. 30. Effect of the Components Ratio in the	2215
A. B. Vol'-Epstein, M. K. Diakova and V. V. Surovtseva. On the Problem of Conversion during Catalytic Hydrogenation of the Organic	2221 2230
SHORT COMMUNICATIONS	
Ya A. El'tekov. On the Porous Character of Chromium Hydroxide Ya. L. Goldfarb and Yu. B. Volkenstein. On the Composition of the Mixture of 2-Acetothienone Chloromethylation Products in Presence of Aluminium	2234 2236
	2238 2240
P. A. Kryukovand V. I. Manikhin. On the Behaviour of Glauber Salt when it is Melting under High Pressures	2242
Presence of Triethylaluminium	2244
L. I. Zakharkin and V. V. Gavrilenko. The Use of Sodium-diisobutyl-aluminium-dihydride as a Reducing Agent	2245
les from Alkyl-thioboronates V. I. Ivanov, I. N. Ermolenko, S. S. Gusev, N. Ya. Lenshina and	2247
V. S. I v a n o v a. Study of Dialdehyde-celluloses by Infra-red Spectra 2	2249
S. G. Entelis, G. V. Korovina and N. M. Chirkov. Thermodynamic Activity of Water in $H_2O - H_2SO_4 - i - C_3H_7OH$ System	2252
A. V. Savitsky and Ya. K. Syrkin. Equilibrium Reactions of Ferrozene and Ruthenozene Oxidation by Iodine N. N. Suvorov, L. V. Sokolova and N. V. Makarov. Interaction between	2254
N. N. Suvorov, L. V. Sokolova and N. V. Makarov. Interaction between Methyl-magnesium-iodide and Epoxycetosteroids	2257
nation Rates of Vinyl and Allyl Compounds of Carbon, Silicon, Germanium and Tin on Skeleton Nickel Catalyst	2258
A. T. Balaban. To the Problem on Systematization of the Triple Bond Types . 2	2260
LETTERS TO THE EDITOR	
Contents for 1960	2262 2263 2282 2290



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР КОНТОРА «АКАДЕМКНИГА»

Новые журналы Издательства Академии наук СССР на 1961 год

С 1961 года Издательство Академии наук СССР выпускает следующие шесть новых журналов:

вопросы ихтиологии

Орган Отделения биологических наук Академии наук СССР. Подписная цена на год (4 номера) — 60 руб.

геомагнетизм и аэрономия

Орган Отделения физико-математических наук Академии наук СССР.

Подписная цена на год (6 номеров) — 90 руб.

инженерный журнал

Орган Отделения технических наук Академии наук СССР и Института механики Академии наук СССР. Подписная цена на год (4 номера) — 60 руб.

НЕФТЕХИМИЯ

Орган Отделения химических наук Академии наук СССР. Подписная цена на год (6 номеров) — 75 руб.

ОКЕАНОЛОГИЯ

Орган Океанографической комиссии Академии наук СССР. Подписная цена на год (6 номеров) — 90 руб.

РАЛИОБИОЛОГИЯ

Орган Отделения биологических наук Академии наук СССР. Подписная цена на год (6 номеров) — 75 руб.

Подписка на новые журналы Академии наук СССР принимается повсеместно в пунктах подписки «Союзпечати», конторах и отделениях связи, а также в магазинах «Академкнига» и конторой «Академкнига».

В случае отказа в приеме подписки на местах, подписку просьба направлять в адрес ближайшего магазина «Академкнига» или в контору «Академкнига» по адресу:

Москва, Центр, Б. Черкасский пер., 2/10

«Академкнига»

